

SÉRIE A, N° 80

N° D'ORDRE : 98

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

G. REBIÈRE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR QUELQUES HYDROSOLS
A MICELLES ARGENTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ. — MOUVEMENT
BROWNIEN.

Soutenues le 26 Juin 1916, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
PERRIN, } *Examineurs.*
MATIGNON, }

MAÇON
PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS

1916



SÉRIE A, N° 80

N° D'ORDRE : 98

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

G. REBIÈRE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR QUELQUES HYDROSOLS
A MICELLES ARGENTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ. — MOUVEMENT
BROWNIEN.

Soutenues le *26* Juin 1916, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*
PERRIN, *Examineurs.*
MATIGNON, }

MACON
PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS

1916

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse sup. et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparative.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P.C.N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P.C.N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
Professeurs.....	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés.)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CL. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P.C.N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P.C.N.).
	PEREZ.....	Zool. (Evolution des êtres organisés.)
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MESSIEURS LÉON ET CHARLES COMAR

Hommage affectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR E. BOUTY

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR QUELQUES HYDROSOLS

A MICELLES ARGENTIQUES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE I

COLLOÏDES ET ÉTAT COLLOÏDAL

Les colloïdes de Graham. — Thomas Graham ¹, le premier, distingua les corps solubles dans l'eau, au moyen de la diffusion, c'est-à-dire par l'étude de la propriété « qu'ont deux fluides différents mis en contact et sans agitation de se mélanger spontanément de façon à former, au bout d'un temps plus ou moins long, un tout plus ou moins homogène ». Par la mesure de la vitesse de diffusion, Graham établit que la quantité de corps diffusée pendant un temps donné, varie avec la nature des corps et avec la température.

En prenant, par exemple, pour unité, le temps que met un poids p d'acide chlorhydrique pour diffuser dans l'eau, voici, d'après

1. Le travail de Graham sur la diffusion se trouve dans les « Philosophical transactions » (1850). Les recherches sur les colloïdes publiées en 1861 existent en français dans le « Mémoire sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse » (*Ann. Ph. et Ch.*, 1862).

Graham, la vitesse de diffusion, à la même température, de quelques-uns des corps qu'il a étudiés :

Acide chlorhydrique	1
Chlorure de sodium	2,33
Sucre	7
Sulfate de magnésium	7
Albumine	40
Caramel	98

La diffusion des corps, de leur solution dans l'eau pure, a encore lieu lorsque les deux liquides sont séparés par une membrane animale. Dans ce cas, Graham donna au phénomène le nom de dialyse et montra que les solutions à 2 % de diverses substances se partagent encore nettement au point de vue de la quantité dialysée en 24 heures, ainsi qu'il ressort de l'examen du tableau suivant :

Solutions à 2 %.	Diffusion	
	en grammes	proportionnelle
NaCl	1.657	1.000
Acide picrique	1.690	1.020
Ammoniaque	1.404	0.847
Théine	1.166	0.703
Salicine	0.835	0.503
Sucre de canne	0.783	0.472
Amygdaline	0.517	0.311
Extr. de quercitron	0.305	0.184
Extr. de campêche	0.280	0.168
Cachou	0.265	0.159
Extr. de cochenille.	0.086	0.051
Acide gallotanique	0.050	0.030
Extr. de tournesol	0.033	0.019
Caramel épuré	0.009	0.005

Le caramel diffuse donc environ 42 fois moins vite que le chlorure de sodium et dialyse à travers le parchemin 200 fois moins vite que le même sel.

En étendant l'examen de ces propriétés à un grand nombre de corps, Graham a établi deux grandes divisions. D'un côté les substances qui diffusent et dialysent vite : ce sont, en général, celles qui peuvent prendre la forme cristalline, et qu'il appela « cristalloïdes », de l'autre celles qui diffusent et dialysent plus ou

moins lentement et qui sont caractérisées, isolées du solvant, par un état amorphe particulier. Parmi ces dernières on rencontre des composés naturels organiques comme la gélatine, les gommés, l'albumine, le glycogène et des composés minéraux, tels que l'acide silicique, l'hydrate d'oxyde de fer, d'alumine, de chrome, le ferrocyanure de cuivre, etc. Graham les nomma « colloïdes ».

Le premier caractère des colloïdes est donc leur lenteur de diffusion et la difficulté avec laquelle ils traversent les membranes animales.

Cette propriété sépare les colloïdes des cristalloïdes « comme la faculté de donner des vapeurs à une température déterminée sépare les corps volatils des corps fixes ».

Cette idée directrice de Graham l'amena à se servir de la dialyse pour purifier les substances colloïdes naturelles, ou pour en préparer d'artificielles; il ne fit en cela qu'appliquer les recherches de Dutrochet¹ et de Dubrunfaut², qui employaient déjà la dialyse sous le nom d'osmose.

Le dialyseur de Graham consistait en une membrane de parchemin tendue sur un cylindre de verre à la manière d'une peau de tambour. Le récipient ainsi constitué recevait le liquide à dialyser et était ensuite suspendu dans un cristalliseur rempli d'eau qui venait baigner la feuille de parchemin. Les cristalloïdes diffusaient dans l'eau pure, tandis que les colloïdes restaient dans le dialyseur. En soumettant ainsi à la dialyse une solution de silicate de soude traitée par l'acide chlorhydrique dilué, Graham³ obtint, par élimination du chlorure de sodium, la silice colloïdale, puis il appliqua la même méthode à l'élimination des substances cristalloïdes contenues dans un certain nombre de mélanges liquides, où un corps naturellement insoluble, semblait maintenu en solution.

1. Dutrochet, *Mémoire pour servir à l'étude des végétaux*, 1827.

2. Dubrunfaut industrialisa l'osmose en 1854, pour la purification des mélasses.

3. Certaines propriétés de la silice colloïdale étaient cependant connues depuis fort longtemps. A. Baumé (*Chymie expérimentale*, t. I, 329-1773) fait remarquer que lorsque l'on ne chauffe pas assez longtemps la silice avec la potasse on obtient une masse qui au point de vue de la solubilité possède des propriétés particulières: « la terre vitrifiable, dit-il, n'est que dans un état de demi-dissolution; la liqueur passe trouble et difficilement au travers du filtre ».

En outre, A. Baumé signale que « la terre que l'on sépare du liquor silicium n'est dissoluble que par rapport à l'état sous lequel elle se trouve réduite », et que pour la dissoudre « il faut la prendre tandis qu'elle est en bouillie et avant qu'elle ait été séchée. Car lorsqu'on la fait sécher, les parties sont réunies et agglutinées entre elles par l'attraction: cette terre alors ne peut plus se dissoudre.

Graham obtint ainsi un certain nombre de colloïdes dont les caractères sont décrits dans le mémoire « Liquid diffusion applied to analysis ».

Voici la nomenclature des plus importants :

Mélanges dialysés	Auteurs	Substances éliminées par la dialyse	Colloïdes obtenus
Silicate de soude + HCl	Graham	NaCl	Silice
Chlorure d'Al + Alumine hydratée	Walter Crum.	HCl	Alumine
Acétate d'alumine chauffé	Walter Crum.	CH ³ CO ² H	Métalumine
Chlorure ferrique + hydrate ferrique	Ordway Béchamp Scheurer Kestner	HCl	Peroxyde de fer
Acétate de fer chauffé	Péan de St-Gilles	CH ³ CO ² H	Métaperoxyde de fer
Ferrocyanure de K + Sulfate de cuivre	Graham	SO ⁴ K ²	Ferrocyanure de cuivre
Bleu de Prusse + Oxalate de potasse	Graham	C ² O ⁴ K ² aq	Bleu de Prusse
Chlorure de cuivre + potasse + sucre	Graham	KCl	Sucrate de cuivre
Nitrate d'urane + potasse + sucre	Graham	NO ³ K	Sucrate d'urane
Trichlorure de chrome + oxyde de chrome	Ordway Graham	HCl	Oxyde de chrome
Bichlorure d'étain + peroxyde	Graham	HCl	Acide stannique

Ces colloïdes présentent deux états : l'état soluble ou liquide et l'état pecteux ou solide.

Tous les colloïdes liquides de Graham ont en effet la propriété de donner, par évaporation ou par précipitation, des « gels » amorphes plus ou moins mous, susceptibles d'adhérer dans leurs parties et se rapprochant réellement des gélatines, par leur aspect physique.

« La colle de poisson, dit Graham, adhère fortement au verre et en enlève des écailles parce que le verre est un colloïde. L'adhérence a l'air d'être plus puissante entre colloïdes qu'entre colloïde et cristalloïde. La gélatine desséchée sur des plaques de mica ou de spath n'y adhère pas. Les hydrates gélatineux ne restent adhésifs que lorsqu'ils restent solubles dans l'eau. »

Graham pousse si loin la priorité du caractère de plasticité des

colloïdes qu'il admet que le fer et les autres matières qui se ramollissent par la chaleur avant de fondre, prennent alors l'état colloïdal et qu'il en est de même pour la transformation en verre de la silice et des autres matières vitrifiables.

La glace, qui lorsqu'elle se forme à une température inférieure de quelques degrés à 0° offre une structure cristalline, n'est plus, quand elle prend naissance à 0°, qu'une masse « pleine et homogène à cassure vitreuse » qui, bien que ne possédant ni la mollesse, ni la viscosité de la poix, possède cependant l'élasticité et la tendance à se fendiller que l'on rencontre chez les colloïdes. Ces propriétés donnent à la glace une analogie avec la gomme incomplètement sèche, la colle forte et autres gelées solides. La réagréation des masses de glace placées en contact est un caractère que l'on retrouve dans les colloïdes adhésifs. C'est pourquoi « la glace elle-même, dit Graham, présente le caractère colloïdal lorsqu'elle est à son point de fusion ou au moins qu'elle en est très rapprochée, quelque paradoxal que cela puisse paraître ».

Graham donna aux colloïdes liquides le nom d'hydrosols et il appela hydrogels la forme solide ou pecteuse. En outre la dialyse lui permit de remplacer dans certains d'entre eux l'eau, qui jouait le rôle de solvant, par un autre liquide : alcool, glycérine, acide sulfurique. Il créa pour désigner ces nouveaux colloïdes les mots d'alcoosol, glycérosol, sulfosol et alcoogel, glycérogel, sulfogel.

Les colloïdes métalliques. — A côté des colloïdes de Graham dont les deux caractères principaux sont la lenteur de diffusion et la faculté de donner des gels plastiques, on doit ranger les colloïdes métalliques.

Ce sont des liquides en apparence homogènes, contenant une très petite quantité de métaux ou d'oxydes métalliques; qui ne diffusent ni ne dialysent, mais qui cependant ne donnent pas de gels.

Il est remarquable que deux tout au moins de ces liquides, étudiés très en détail longtemps avant Graham, n'aient pas été rapprochés par lui des corps qu'il venait de découvrir et avec lesquels ils présentaient tant de points communs. Il s'agit de la pourpre de Cassius dont l'examen fut repris en 1802 par Richter et des suspensions d'or de Faraday, où on retrouve, décrites par ces chimistes, toutes les propriétés des colloïdes.

La pourpre de Cassius consiste dans le précipité qui se forme

lorsqu'on mélange des solutions diluées de chlorure d'or et de chlorure d'étain. La liqueur mélangée est d'abord d'un brun foncé, limpide par transparence. On la laisse reposer pendant 24 heures et la pourpre se précipite. Il reste une liqueur surnageante incolore ou faiblement teintée en rose.

La pourpre, encore humide, traitée par l'ammoniaque se dissout en un liquide d'un beau rouge pourpre, limpide par transparence, mais trouble à la lumière réfléchie.

La composition de la pourpre de Cassius donna lieu à de nombreuses recherches. Richter¹ (1802) chercha à prouver la nature métallique de l'or qu'elle renferme.

A cet effet, il chauffa dans un creuset de porcelaine un mélange d'or finement divisé et de flux vitreux jusqu'à la fusion de celui-ci, mais sans que la température atteignit jamais celle de la fusion de l'or. Par refroidissement il trouva le creuset recouvert par endroit d'une couche vitreuse, colorée en rouge plus ou moins pourpre. Si la chaleur avait été trop forte, on ne trouvait plus cette couleur, mais des grains d'or fondu.

En remplaçant l'or pulvérisé par de l'or fulminant, le résultat est le même, toutefois si la température a atteint le point de fusion de l'or, la masse est décolorée, et seulement avec un très bon microscope on peut retrouver l'or fondu en grains. Variant les conditions expérimentales, remplaçant l'or fulminant par le phosphate d'or, et le flux vitreux par le borax, Richter parvint toujours au même résultat, à savoir : l'obtention d'une masse colorée en pourpre plus ou moins foncé, selon les cas, et en partie incolore lorsque la température avait atteint celle de la fusion de l'or.

De ces expériences, Richter tire quelques conclusions importantes :

I. L'or métallique prend d'autant plus la couleur pourpre que ses parties sont plus petites. Par exemple, dans les expériences précédentes, à partir d'un certain degré de division, la couleur rouge existe seule sans parties d'or jaune.

II. Les différentes couleurs, reposant sur les différences de grosseur de division de l'or métallique, prennent naissance simplement par les différents indices de réfraction de la lumière qui tombe dessus, qui varient pour l'or d'après la proportion de sa division.

1. Richter, *Ann. Phys. et Chim.*, 1^{re} série, t. XXV.

III. La couleur propre fondamentale de l'or est le pourpre et celle-ci n'a besoin pour disparaître que de la réunion de plusieurs particules entre elles.

IV. Enfin, le précipité pourpre formé dans la solution d'or par la solution d'étain, n'est pas, comme on pourrait le croire, un mélange d'or finement divisé et d'oxyde d'étain, mais il se produit suivant les mêmes lois que le précipité formé dans le sel d'or par le vitriol de fer. Avec des solutions diluées d'or et de ce dernier sel, on peut, au début de la réaction, observer une couleur pourpre.

Richter poussant plus loin ses investigations recherche la nature de l'or rouge dans les liquides aqueux. Il part d'un poids donné d'or qu'il transforme en or fulminant. Puis celui-ci étant encore humide, il le mélange à du borax purifié plusieurs fois par cristallisation et préalablement fondu. La masse ainsi obtenue est séchée sur une plaque de verre puis fondue dans un creuset de porcelaine où elle se transforme en un verre rouge cramoisi.

Celui-ci, projeté dans l'eau, forme une solution carmin ou violacé sombre. Chauffée, la solution abandonne une poudre très fine qui, séchée sur une plaque de verre, donne une pellicule, violette par transparence. Cette masse, de nouveau desséchée et pulvérisée, forme une poudre violet sombre qui, avec le borax par fusion à une température modérée, reproduit une masse pourpre et par chauffage violent un verre abandonnant de l'or mat, devenant brillant par polissage.

Richter parti de 60 drachmes d'or retrouva, après toute une série d'expériences, 50 drachmes de poudre violette.

Les caractères de cette poudre sont les suivants :

Triturée avec du mercure et de l'eau, elle prend l'amalgamation ; toutefois celle-ci — comme dans tous les cas où l'or est finement pulvérisé — est plus rapide si l'on mêle à l'eau un peu de sel de cuisine ou d'acide sulfurique (corps qui ne peuvent dissoudre ni l'or ni le mercure).

Un peu de poudre délayée dans l'eau, étendue sur du papier et séchée, prend, par le frottement, le brillant de l'or.

La poudre est insoluble dans l'acide chlorhydrique et soluble dans l'eau régale.

La poudre chauffée seule se réunit en petites poussières d'or brun.

Quand la poudre est délayée dans beaucoup d'eau, on obtient

dans tout le liquide une coloration violette qui persiste pendant très longtemps. Mais si l'on mêle une solution de borax ou de sel marin la poudre tombe beaucoup plus vite; le dépôt a lieu le plus rapidement lorsqu'on ajoute des acides, par exemple de l'acide chlorhydrique.

La poudre violette est réellement de l'or à l'état complètement métallique, car la matière en expérience n'augmente pas de poids.

Telles sont les conclusions de Richter; en outre dans le courant de son mémoire, il recommande aux auteurs qui voudraient reprendre ses expériences, les plus grandes précautions pour éviter la pollution des substances et de l'or par les corps étrangers; l'emploi du borax souvent recristallisé et exempt de bases terreuses, et enfin il signale que la préparation de cet or coûte beaucoup d'eau distillée pour les lavages, l'eau commune étant tout à fait impropre à cet usage.

En résumé, Richter a reconnu dans les liquides qu'il préparait en agitant la pourpre avec beaucoup d'eau, à la fois la nature métallique de l'or qui y était contenu, son état de division extrême, l'influence de la grosseur des parties d'or sur la couleur du tout, l'action précipitante des sels et la sensibilité de ces liquides aux substances étrangères.

Faraday¹ en 1857 va encore plus loin dans son mémoire sur les *relations de l'or et des autres métaux avec la lumière*. Son but est d'obtenir des métaux en feuilles très minces ou des dépôts de métaux pulvérulents très fins, de façon à observer comment ils transmettent la lumière. On trouvera plus loin l'emploi qu'il fit dans ce but de la décharge électrique.

Il prépara tout d'abord un certain nombre de métaux en feuillets très minces, en traitant leur dissolution par le phosphore, l'hydrogène ou d'une manière générale par des corps réducteurs.

A cet effet, il procède de la façon suivante :

A la surface d'une solution très étendue d'un sel d'or dans l'eau distillée, il répand quelques grains de phosphore. Au bout de deux ou trois jours, flotte sur le liquide, une mince pellicule d'or, plus épaisse au voisinage des grains de phosphore. Avec un peu d'adresse, on peut la recueillir sur une plaque de verre. C'est ce que faisait Faraday, qui avait ainsi des feuilles d'or, propres à ses études optiques.

1. Faraday, *Philos. Transactions*, 144, 1857.

Il étendit d'ailleurs ce procédé à la formation de pellicules de palladium, de rhodium, d'argent.

Mais où apparaît tout l'intérêt des expériences de Faraday pour l'étude des colloïdes, c'est dans la suite qu'il leur donne, en cherchant « à les disposer de manière à ce que les particules du métal réduit se répandent dans toute la liqueur et lui communique leur teinte ».

Faraday y parvient dans le cas de l'or en projetant dans une solution d'or très étendue quelques gouttes de sulfure de carbone, chargé de phosphore en dissolution. On agite et on voit la liqueur passer au rouge ; au bout de quelques heures, elle a pris une belle teinte rubis, sans cesser d'être limpide. L'opération est beaucoup plus rapide, si l'on se sert, au lieu de phosphore dissous par CS^2 , de phosphore dissous par l'éther.

Faraday prépara par sa méthode des liquides, dont la coloration, dit-il, est un peu variable, mais toujours due à de l'or métallique en suspension.

Si on fait passer, en effet, à travers ces liquides un faisceau solaire concentré par une lentille, la coloration dorée de la lumière réfléchie accuse évidemment la présence de l'or métallique.

De plus les liqueurs abandonnées au repos laissent précipiter les particules d'or les moins ténues, et par décantation on retire un liquide moins coloré que le précédent. L'expérience peut être répétée souvent, mais même au bout de six à huit mois le dépôt de l'or n'est pas complet.

Faraday a étudié les différents dépôts ainsi obtenus au point de vue de la couleur qu'ils communiquent à l'eau distillée dans laquelle on les a mis en suspension (examen par transmission). Les colorations sont très variables. Les premiers dépôts — sans doute les plus grossiers — transmettent une lumière parfaitement bleue ; d'autres colorent la lumière transmise en violet améthyste ; les derniers, les plus fins, donnent une belle teinte rouge rubis.

Faraday constata ensuite qu'un certain nombre d'agents sont capables d'altérer la couleur des divers fluides qu'il obtenait en chargeant l'eau distillée des dépôts successifs que donne une solution d'or traitée par le phosphore.

Une goutte d'eau salée fait passer une liqueur rouge rubis au violet ou au bleu ou même la décolore complètement. Elle *accélère le dépôt de l'or en suspension*.

Un grand nombre de sels produisent une modification semblable.

Tels sont les chlorures de calcium, strontium, magnésium, les sulfates de calcium, de magnésium, de manganèse, les acétates de calcium, de potassium, de sodium.

Le sulfate de sodium, les phosphates de sodium et de potassium, le chlorate de potassium, l'acétate d'ammoniaque n'agissent que faiblement. L'acide sulfurique, l'acide azotique, le chlorure de sodium modifient la coloration des solutions d'or. L'eau régale fait passer au bleu violet la teinte rouge rubis avant de dissoudre l'or.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré agissent de même. L'éther, l'alcool, le camphre, le sulfure de carbone, la gomme, le sucre, la glycérine sont sans action.

Le changement en bleu de la couleur améthyste ou rouge des solutions d'or est définitif et Faraday fait observer qu'il n'a trouvé aucun moyen de revenir en arrière.

Faraday essaya de répéter les expériences précédentes en remplaçant l'eau par l'alcool, mais il eut des résultats beaucoup moins satisfaisants.

Par contre, il put préparer des fluides colorés par l'or en remplaçant le phosphore par d'autres réducteurs, tels que l'éther, le sucre, l'acide tartrique et divers tissus organiques. La chaleur suffit même à réduire le chlorure d'or et à déterminer un dépôt rouge rubis sur les parois du verre où il est renfermé, ce qui amène Faraday à émettre l'opinion que la teinte rouge rubis de certains verres colorés par l'or est due à de l'or métallique.

Quelques essais analytiques ont prouvé à Faraday que « pour produire une belle coloration rouge rubis il suffit d'une quantité d'or qui, agglomérée en une masse unique, n'occuperait pas la 1/700.000 partie du volume de l'eau ».

Enfin, Faraday recommande pour réussir les préparations d'or, de se servir de vases *parfaitement propres*.

Sur plusieurs points, Faraday se retrouve donc avec Richter, et ces deux savants font l'un et l'autre, sur les liquides qu'ils ont étudié, les mêmes remarques.

Tous deux reconnaissent la nature particulière des liquides provenant de la préparation de la pourpre de Cassius ou de la réduction des solutions de sel d'or, et le caractère dominant qui résulte de cette propriété : la précipitation des particules d'or sous l'influence des sels.

Ce caractère important n'est d'ailleurs pas passé inaperçu pour Graham.

« Les colloïdes quoique souvent solubles en grande proportion ne sont tenus en dissolution que d'une manière singulièrement faible; aussi sont-ils en général chassés ou précipités de leurs solutions par l'intervention de n'importe quelle substance de l'autre classe. »

Sans le dire d'une façon expresse, Graham reconnaît donc la nature particulière des colloïdes fluides, puisqu'il attribue leur coagulation à un rapprochement de leurs particules par l'action des cristalloïdes. De sorte que, du seul point de vue historique, les colloïdes fluides de Graham, la pourpre de Cassius dissoute, l'or réduit de Faraday, sont des éléments d'une même série de corps, présentant un certain nombre de propriétés communes, dont la plus remarquable est la précipitabilité par les cristalloïdes.

Il n'a manqué à Graham que d'essayer de dialyser l'or de Faraday pour constater que ce liquide était en somme un hydrosol, et devait prendre place à côté de la silice colloïdale.

Conception actuelle de l'état colloïdal. — On désigne actuellement sous le nom de colloïdes, des systèmes hétérogènes, constitués par des particules matérielles très petites, suspendues dans un milieu où elles sont insolubles.

L'étude des propriétés optiques des hydrosols ; des modifications qu'ils subissent sous l'influence du courant électrique ; de l'ultra-filtration qui en sépare les particules, et l'emploi de l'ultra-microscope qui permet de voir ces dernières dans le milieu où elles flottent, sont les moyens qui servent à caractériser les hydrosols comme des systèmes hétérogènes :

1° Un faisceau intense de lumière parallèle, dirigé à travers un hydrosol, y marque une trace, visible pour un observateur placé latéralement. En outre, la lumière diffusée est polarisée, en partie, rectilignement, dans un plan perpendiculaire au rayon incident.

Cette réaction optique, connue sous le nom de « phénomène de Tyndall » se produit lorsque la lumière, traversant un milieu hétérogène, rencontre des particules suspendues, d'indice de réfraction différent de celui du milieu, et très petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

J. Tyndall ¹ l'observa dans le passage d'un faisceau éclairant à travers les nuages artificiels et les vapeurs. Les troubles, les suspensions, les émulsions de gouttelettes fines, le présentent avec des intensités diverses. En ce qui concerne les hydrosols, le « phénomène de Tyndall » est très général ; il a été étudié surtout par Linder et Picton ², Spring ³, Ehrenhaft ⁴, Lobry de Bruyn ⁵ ; il est en même temps spécifique car les solutions de cristalloïdes ne diffusent pas latéralement la lumière. On doit cependant faire une exception pour les solutions de sels de métaux lourds (plomb, mercure, cuivre, etc.), mais dans ce cas le phénomène de Tyndall est dû à la présence dans les solutions de grosses molécules, provenant de la dissociation électrolytique partielle des sels.

En augmentant l'acidité du milieu, on fait régresser la dissociation et le phénomène de Tyndall disparaît ; en éliminant par dialyse l'acide provenant de l'hydrolyse, on élève la concentration du milieu en oxyde de dissociation et la diffusion latérale de la lumière devient plus intense, en même temps que les propriétés colloïdales du mélange s'accroissent.

L'inhomogénéité optique des hydrosols correspond à une inhomogénéité de constitution. Nous avons vu précédemment (page 9) que Faraday tirait de la diffusion de la lumière par ses suspensions d'or une preuve de l'existence, dans ces liquides, de particules d'or.

2° Les particules suspendues, mises en évidence dans les hydrosols, par le phénomène de Tyndall, peuvent être séparées du milieu au moyen du courant électrique.

Un courant de faible intensité, et de haut voltage, dirigé à travers une suspension de poudres fines dans un liquide non conducteur, transporte la substance divisée, suivant les cas, dans le sens du courant ou dans un sens opposé. Dans des conditions semblables, le courant électrique, traversant un hydrosol, provoque la séparation des particules et du liquide et accumule la matière divisée, à l'un des pôles, intégralement, sans électrolyse. Le transport électrique des colloïdes, découvert par Linder et Picton ⁶, est l'acquisi-

1. J. Tyndall, *Proc. of the Roy. Soc.*, 1868.

2. Linder et Picton, *loc. cit.*

3. W. Spring, *Rec. trav. Chim.* Pays-Bas, 1899.

4. Ehrenhaft, *Ann. d. Physik*, 1903.

5. Lobry de Bruyn, *Rec. trav. Chim.* Pays-Bas, 1901.

6. Linder et Picton, *loc. cit.*

tion moderne la plus importante concernant l'état colloïdal ; il est lié à l'existence d'une charge électrique des particules colloïdales, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

3° Les particules colloïdes des hydrosols sont séparables du milieu par un moyen purement mécanique : l'ultra-filtration.

Un hydrosol traverse, sans modifications sensibles, un filtre en papier, dont les pores sont, pour les particules du colloïde, un tamis trop large, incapable de les arrêter. Mais en substituant au papier une membrane serrée, à pores très petits, telle qu'une pellicule de collodion (Malfitano¹) ou une soie imprégnée de gélatine (Bechhold²), on constitue un « ultra-filtre » qui oppose une barrière aux particules tout en se laissant franchir par le liquide qui les baigne.

Tous les colloïdes, sous réserve de l'emploi de membranes à texture suffisamment serrée, peuvent ainsi être partagés en deux éléments : un liquide dont la composition se rapproche plus ou moins de l'eau pure (dans le cas des hydrosols) et un résidu (solide ou liquide) non filtrable, représentant la portion granulaire du colloïde.

Phénomène de Tyndall, transport électrique, séparation par ultra-filtration, sont trois preuves de la constitution hétérogène des hydrosols. Ils se retrouvent sans exception dans tous les corps que l'on classe parmi les colloïdes et alors même que manquent certains des caractères que l'on pourrait croire primordiaux. Par exemple, une solution de gomme arabique n'est pas précipitée par des cristalloïdes indifférents, certaines formes d'argent colloïdal chimique dialysent, mais l'une et l'autre de ces deux substances donnent le phénomène de Tyndall, sont transportées par le courant et peuvent être retenues par un ultra-filtre.

Aux preuves de l'inhomogénéité des hydrosols qui précèdent, on doit en joindre une autre tirée de l'emploi du dispositif optique désigné sous le nom d'ultra-microscope.

En 1892, Picton³ annonçait déjà qu'il avait vu au microscope des particules dans les colloïdes de sulfure d'arsenic et de sulfure de mercure. Cet auteur avait, en effet, préparé diverses pseudo-solutions

1. G. Malfitano, *C. R.* [139], 1904.

2. H. Bechhold, *Zeitschr. f. phys. Chemie* [60], 1907 ; [64], 1908.

3. Picton, *Journ. chem. Soc.*, 114, 1892.

qui au point de vue de l'inhomogénéité présentaient des différences sensibles : « A l'une des extrémités de la série, dit-il, nous avons des pseudo-solutions dans lesquelles on perçoit à l'aide d'un microscope puissant une foule de petites particules suspendues, animées d'un mouvement brownien rapide ; à l'autre extrémité nous avons une solution qui ne laisse rien soupçonner de sa constitution quand on l'examine au microscope, qui se diffuse dans l'eau plus ou moins à la façon des vraies solutions, mais qui, en solution même excessivement diluée, révèle sa constitution lorsque la solution est traversée par un faisceau lumineux. Dans ce cas, en effet, les rayons sont diffusés par les particules qui ne sont pas trop petites pour cela. »

Cependant, le microscope, même le plus puissant, ne permet pas de déceler, dans les hydrosols, la présence des particules colloïdales et l'observation de Picton est une exception. Cela tient, entre autres choses, à la petitesse de ces particules dont la plus grande dimension est en dessous de la limite de visibilité du microscope. Cette limite est atteinte pour un objet plus petit (dans toutes ses dimensions) que la longueur d'onde de la lumière ; donc si cette dimension est voisine de $0,2 \mu$, il est tout à fait impossible de voir l'objet même avec les meilleurs microscopes.

Toutefois l'image microscopique d'un point lumineux n'étant pas un point, mais une tache de diffraction, un objet infiniment petit, lumineux par lui-même, formera toujours une image dont la visibilité ne sera limitée que par l'éclat de l'objet.

L'ultra-microscope est une modification du dispositif d'éclairage des objets qui réalise l'illumination des grains colloïdaux sur fond noir et permet d'obtenir ainsi, par contraste, une image visible de ces grains. Le principe de l'éclairage ou de l'illumination des objets sur fond noir a été trouvé par l'anglais Wenham en 1852. Il employait dans ce but un miroir d'argent. A peu près à la même époque, Shadboldt¹ proposa un condensateur annulaire de verre. La combinaison des deux dispositifs donna le paraboloïde (parabolic illuminator). Celui-ci consiste dans un paraboloïde de verre qui réfléchit à son foyer les rayons tombant perpendiculairement sur sa surface inférieure. Un objet placé au foyer est illuminé par les rayons réfléchis par le paraboloïde, mais les rayons illuminants provenant

1. Shadboldt, *Trans. Microsc. Soc.*, sér. 1, vol. III, p. 85-132, 1852.

des rayons incidents marginaux extrêmes forment entre eux un angle plus grand que l'angle d'ouverture de l'objectif, de sorte qu'aucun rayon éclairant n'entre dans celui-ci. Il en résulte un fond noir sur lequel l'objet se détache, lumineux.

Le paraboloïde illumine les objets par éclairage inférieur. Le premier dispositif de Siedentopf et Zsigmondy (1903)¹ utilisait un éclairage latéral. C'était en somme une application du phénomène de Tyndall.

Le montage consistait à envoyer latéralement dans un bloc taillé de verre à l'or, un faisceau lumineux convergent latéral, formant son foyer dans le bloc même. Un microscope mis au point sur la région lumineuse ainsi déterminée permettait de voir dans le verre à l'or, des particules lumineuses inaccessibles à l'examen microscopique et d'apporter ainsi une démonstration expérimentale de l'opinion de Faraday qui pensait que « la teinte rouge rubis de certains verres colorés est due à de l'or métallique très divisé ».

Lorsqu'il s'agit de réaliser l'éclairage des particules contenues dans un colloïde liquide on a recours soit à des condensateurs qui s'inspirent tous du paraboloïde de Wenham, soit à l'appareil de Cotton et Mouton² qui réalise l'illumination par éclairage latéral. Tous ces appareils visent le même but : amener le passage du rayon éclairant dans la solution placée sur un porte-objet, sans que la lumière de la source pénètre dans le microscope.

L'aspect que présente à l'ultra-microscope un colloïde liquide est des plus caractéristiques. Ou bien il apparaît comme constitué par un très nombre grand de particules lumineuses agitées de mouvements rapides constants et désordonnés, ou bien le champ est occupé par une lueur bleutée, comparable à une nébuleuse où l'œil devine une masse grouillante d'éléments granulaires, infiniment nombreux et petits.

Le pouvoir résolvant de l'ultra-microscope atteint dans ces cas à la limite et les colloïdes qui présentent ce dernier aspect sont dits irrésolubles.

Du fait de la constitution hétérogène des hydrosols, la grosseur des particules devient un facteur important de l'état colloïdal. A ne considérer que ce facteur, les colloïdes dont, par définition, les

1. Siedentopf et Zsigmondy, *Drude's Annalen*, t. X, p. 1, 1903.

2. Cotton et Mouton, *C. R.*, t. 136, p. 1657.

particules sont plus petites que $0,2 \mu$, forment des termes de passage entre les suspensions, les émulsions, les troubles, systèmes micro-hétérogènes, où la matière est divisée mécaniquement en particules de dimensions supérieures à $0,2 \mu$ et les solutions, où les corps échappent à toute observation directe et acquièrent, grâce à leur division moléculaire, qui se mesure par des fractions de $\mu\mu$ des propriétés spéciales. En conséquence, les hydrosols bien qu'ayant certains aspects physiques des solutions, ne sont que des fausses ou des pseudo-solutions.

L'hétérogénéité des hydrosols est donc le caractère général des colloïdes liquides. Ce caractère existe aussi bien dans les solutions d'albumine et de glycogène que dans la silice colloïdale, les hydrosols métalliques et les solutions de certaines matières colorantes artificielles ; mais ces différents systèmes possèdent des caractères secondaires qui permettent de les subdiviser.

État colloïdal de la matière. — Lorsque Graham eut opposé les substances qu'il venait de nommer « colloïdes » aux corps cristallisés ou cristalloïdes, il entrevit aussitôt la possibilité de ce qu'il appella *l'état colloïdal de la matière*.

Pour Graham il n'y avait pas incompatibilité entre les conditions physiques de la matière qui se trouvent souvent réunies dans la même substance, l'état liquide et solide s'ajoutant à l'état gazeux plutôt qu'ils ne l'annulent, et les états solide et liquide n'apparaissant pas comme l'extinction ou la suppression de l'état gazeux, mais comme quelque chose qui s'ajoute à ce dernier état.

Au même titre, Graham considère l'état colloïdal, comme un intermédiaire entre l'état liquide et l'état cristallin empiétant en quelque sorte sur chacun d'eux et affectant probablement toutes les espèces de matières solides et liquides à un degré plus ou moins grand. Aujourd'hui encore, il n'est pas rare de rencontrer dans la littérature l'appellation générale « d'état colloïdal de la matière », comme si, conformément à la conception de Graham, l'état colloïdal formait réellement un quatrième état physique et devait être considéré comme une maille dans la chaîne des changements de condition de la matière.

La matière est homogène et discontinue. Homogène, en ce sens que chimiquement elle possède les mêmes propriétés dans toutes ses parties, si petites celles-ci soient-elles prises, et discontinue, c'est-

à-dire constituée par des masses élémentaires ou atomes, insécables, juxtaposées mais indépendantes et séparées entre elles par des espaces libres qu'occupe le milieu universel. Dans tous les cas la matière est unitaire. Que l'on considère de l'eau à l'état de glace, d'eau liquide ou de vapeur, on ne saurait — action chimique mise à part — en tirer autre chose que de l'eau. L'eau ne se prête pas à l'analyse immédiate. Il en est de même de tous les corps définis ou substances. Dans chacun de ses différents états, la matière se suffit à elle-même; elle porte en soi les raisons de ses transformations physiques qui sont régies par les rapports de position de ses atomes ou de ses molécules. En outre à chaque changement d'état correspond une dépense de travail.

Or, nous savons aujourd'hui qu'un colloïde est un couple, et que l'état colloïdal ne se manifeste que si la matière divisée en petites particules — quel que soit d'ailleurs son état physique — entre en liaison physique avec un milieu homogène pour former un système dualistique. Les changements d'état affectant ce système peuvent se produire sans dépense de travail appréciable. L'état colloïdal est donc une manière d'être des corps, un phénomène secondaire surajouté, ce n'est pas à proprement parler un « état de la matière ».

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES COLLOÏDES

Les hydrosols ont les apparences des solutions, mais ils présentent en réalité une inhomogénéité, qui amène à les considérer comme des fausses solutions (Picton et Linder).

Il en résulte que toute la série des propriétés physico-chimiques des solutions et surtout celles des solutions étendues n'existe pas pour les hydrosols et que ces propriétés envisagées à l'égard des systèmes colloïdaux se trouvent être d'ordre négatif.

D'autres propriétés au contraire sont positives, spéciales aux colloïdes et ne se rencontrent pas dans les solutions vraies. Notre but n'est pas d'exposer dans le détail les unes et les autres; la chose est faite soit dans des ouvrages didactiques, soit dans des travaux originaux. Nous nous bornerons à résumer les points essentiels de la doctrine des colloïdes, en ce qui concerne seulement les hydrosols¹.

Pression osmotique. — La pression osmotique des hydrosols est, en général, très faible.

Les auteurs qui ont appliqué sa mesure à la détermination des poids moléculaires des colloïdes naturels sont arrivés à des nombres très grands qui leur font assigner à la molécule de ces corps un poids considérable.

C'est ainsi que l'on a trouvé :

	P. M.	
Gomme	5.000	(Pfeffer)
Dextrine	1.083	(Linebarger)
Colloïdes du sérum	50.000	(Starling)

1. Nous négligerons dans ce résumé le mouvement brownien qui, commun à toutes les suspensions d'objets microscopiques, n'est pas en réalité une propriété spécifique des colloïdes.

Pepsine	36.000	
Invertine	54.000	
Emulsine	45.000	
Hémoglobine	65.000	
Dextrine	1.083	(Linebarger)
Albumine	14.700	(Sabanejew et Alexandrow)
Hémoglobine	16.500	(Hüffner et Gansser).

Il ne faut pas cependant considérer ces résultats comme d'une exactitude absolue. La pression osmotique observée dans ces cas dépend, en effet, souvent de la plus ou moins grande pureté de la substance. Ainsi s'expliquent des différences comme celle que l'on constate entre les deux poids moléculaires de l'hémoglobine 65.000 (Starling) et 16.500 (Hüffner et Gansser) obtenues par la même méthode.

Reid a trouvé, dans le même ordre d'idées, que les albumines soigneusement lavées et précipitées n'ont plus aucun pouvoir osmotique.

Les hydrosols artificiels ont une pression osmotique encore plus faible que les précédents ; si on la mesure contre l'eau, elle ne se maintient qu'autant que le liquide intergranulaire contient des électrolytes, mais elle baisse et finit par disparaître si ceux-ci sont éliminés. Les granules colloïdaux s'agglomèrent en gros complexes inactifs osmotiquement, ainsi que cela arrive avec l'oxyde de fer, l'acide tungstique, etc.

Cependant J. Duclaux¹ en mesurant la pression osmotique de quelques hydrosols non plus par la méthode de la paroi semi-perméable et par rapport à l'eau distillée, mais en employant un sac de collodion comme osmomètre et par rapport au liquide intermicellaire isolé par ultra-filtration, est parvenu à mettre en évidence une pression osmotique pouvant atteindre jusqu'à 1 mètre d'eau. Il admet ainsi que les micelles ont une pression propre et agissent qualitativement comme des ions ordinaires. Toutefois cette pression n'est pas la même que celle d'une solution cristalloïde d'une concentration égale en ions, elle est beaucoup plus faible, les ions dans les colloïdes n'étant pas libres et formant des complexes moins actifs.

1. J. Duclaux, *C. R.*, t. 140, p. 1454-1905.

La mesure de la pression osmotique de certaines solutions de matières colorantes montre également le rôle important que jouent les électrolytes ou les ions dans le phénomène.

Le rouge de Congo¹ est à la fois un électrolyte fortement dissocié, grâce à la présence dans la molécule d'un groupe sulfo ($\text{S}^2\text{O}_6\text{Na}^2$), et un colloïde, car sa solution présente tous les caractères des hydrosols : diffusion de la lumière, transport électrique, coagulation par les électrolytes. Toutefois ses particules ne sont pas visibles à l'ultra-microscope et comme la mesure de la pression osmotique du rouge de Congo contre l'eau distillée donne un poids moléculaire égal à celui que fournit la théorie (696) il y a lieu de croire que les granules sont formés par les molécules elles-mêmes. Si on ajoute à la solution des traces d'électrolytes, les grains deviennent visibles, la pression osmotique baisse et le poids moléculaire monte.

L'acide libre du rouge de Congo forme une suspension bleue, dont les grains sont visibles à l'ultra-microscope. {Lorsqu'on prend la pression osmotique contre l'eau distillée, elle indique, au régime d'équilibre, une valeur vingt fois plus petite que celle qui correspond au poids moléculaire, on peut donc admettre que 20 molécules forment une particule. Mais si la pression osmotique est prise contre une solution diluée de soude, elle remonte par formation du sel et libération des molécules accolées dans les granules qui se rencontrent dans la suspension bleue.

Abaissement du point de congélation. — Pour les raisons mêmes qui font que leur pression osmotique est faible, les hydrosols ont un point de congélation très peu différent de celui de l'eau.

Voici par exemple quelques nombres :

Silice à 11 %	0°002	Sabanejew
Albumine à 14,5 %	0.020	Sabanejew et Alexandroff
Albumine à 15,6 %	0.020	—
Albumine à 44,5 %	0.060	—
Acide gallique 0,52 %	0.060	—

Les auteurs qui ont voulu se servir de la cryoscopie pour déterminer le poids moléculaire des colloïdes sont parvenus à des résul-

1. Bayliss, *Proc. Roy. Soc.* (81), 269-1909.

tats qui n'ont de commun, pour un même colloïde, que l'ordre de grandeur du nombre obtenu mais dont la différence en valeur absolue est le plus souvent telle que l'on ne peut accorder qu'une valeur très relative à la méthode.

Ainsi, le poids moléculaire trouvé par Sabanejew, par la cryoscopie, pour le glycogène est 1620, tandis que M^{me} Gatin-Gruzewska¹ obtint avec un glycogène très purifié un abaissement si faible du point de congélation qu'il faudrait évaluer le poids moléculaire à 140.000.

Au surplus, voici les résultats de quelques déterminations cryoscopiques :

	P. M.	
Oxyde de fer	4888-5452	Gladstone et Hébert
Hydrate d'alumine	409-1003	—
Albumine	3.000	—
Gomme arabique	1612-2001	—
Caramel	1585-1745	—

Malfitano et Michel² ont déterminé le point de congélation d'hydrosols d'hydrate de protoxyde de fer et celui du liquide intermicellaire séparé par filtration à travers une paroi de collodion. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion que la méthode cryoscopique ne peut servir à déterminer la masse des micelles, au moins pour le colloïde de fer. Donc, sans y insister, ce qui précède suffit à montrer tout ce que la cryoscopie présente encore d'incertain quand on l'applique aux colloïdes.

Élévation du point d'ébullition. Tension de vapeur. — Les modifications de point d'ébullition et de tension de vapeur que subit l'eau lorsqu'elle fait partie des hydrosols sont considérablement moins grandes que lorsque ce liquide est envisagé dans les solutions de cristalloïdes.

Ainsi une solution à 40 % de gomme bout à 100° (Ludeking)³ ou à 99°8 (Guthrie).

Les hydrosols de sulfure d'arsenic, de sulfure de mercure bouillent à 100° (Lottermoser).

1. M^{me} Gatin-Gruzewska, *Pflugers Arch.* (103), 1904.

2. Malfitano et Michel, *C. R.*, t. 143, p. 1141, 1906.

3. Ludeking, *Wied's Ann.*, 35, 555, 1888.

Une solution d'amidon à 31,63 % d'eau possède à 6° une tension de vapeur inférieure, de 0 mm. 0406 à celle de l'eau à la même température (Rodewald)¹. Tamman² a trouvé que la tension de l'eau étant 750 mm, 9,16 % de gélatine l'abaissent de 1^{mm} et 46,14 % de gomme, de 2^{mm} 7.

Propriétés électriques. — Nous avons vu précédemment que l'un des caractères fondamentaux des colloïdes est leur dissociation physique en deux éléments sous l'influence du courant électrique.

Cette dissociation se manifeste par le transport en masse des granules colloïdaux vers l'une des électrodes.

Tous les colloïdes ne suivent pas le même sens en se déplaçant dans le courant électrique. Les uns marchent vers l'électrode positive, ils sont électro-négatifs; les autres sont attirés par le pôle négatif, ils sont électro-positifs. La manière dont les colloïdes se comportent dans le courant suppose donc l'existence d'une charge électrique, portée par les granules, et neutralisée par les couches liquides voisines, l'hydrosol lui-même étant électriquement neutre.

L'expérience a montré que la vitesse du transport électrique des granules colloïdaux dépend de la différence de potentiel entre les électrodes et que la quantité d'électricité transportée par les granules est insignifiante.

En outre le sens du déplacement des granules colloïdaux peut varier, pour un même colloïde, suivant la nature des ions introduits dans le liquide intergranulaire.

Le transport des colloïdes par le courant électrique se rapproche beaucoup de celui des poudres fines en suspension dans les liquides, ou cataphorèse.

La cataphorèse a été étudiée en particulier par Quincke³, Coehn⁴, et l'étude systématique en a été reprise par J. Perrin⁵. Cet auteur a montré que la cataphorèse n'a lieu que lorsque les poudres sont suspendues dans un milieu à grand pouvoir inducteur spécifique — dans un bon ionisant — tel que l'eau, le nitrobenzène. Elle n'a pas lieu dans la benzine, la térébenthine, l'éther même saturé d'eau.

1. Rodewald, *Zeit. f. phys. Chem.*, XXIV, 193, 1907.

2. Tamman, *Zeit. f. phys. Chem.*, II, 42, 1887.

3. G. Quincke, *Poggend. Ann. de Phys. en Chem.* (113), 1861.

4. A. Coehn, *Wied. Ann. de Phys.* (64), 1898.

5. J. Perrin, *C. R.*, 136, p. 1380 et 1452, 1903; *C. R.*, 137, p. 513 et 564.

De plus, si on ajoute un électrolyte à la suspension, ses ions ont une grande influence sur le sens du transport.

Par exemple, les poudres de chlorure de chrome, d'oxyde de cobalt, d'oxyde de zinc, de sulfure de zinc sont positives dans l'eau, plus fortement positives dans l'eau acidulée, négatives dans l'eau basique.

Les poudres d'oxyde de cuivre sont neutres dans l'eau, positives dans l'eau acide, négatives dans l'eau basique.

Jusqu'à un certain point, des phénomènes comparables se retrouvent dans les colloïdes. En faisant varier la nature des ions fixés sur les granules on peut changer le sens du transport. Suivant que l'albumine est traitée par des traces d'acide ou de base, elle est électro-positive ou électro-négative. L'addition de quantités infinitésimales d'électrolytes suffit pour produire ces modifications et l'on peut dire que la charge des granules colloïdaux provient en partie des corps fixés à leur surface, tandis que la charge initiale des poudres suspendues dans l'eau pure a son origine dans une électrisation de contact.

Coagulation des hydrosols par les électrolytes. — Tous les hydrosols déposent leurs granules lorsqu'on les additionne d'une quantité suffisante d'électrolytes.

Cette propriété est connue depuis très longtemps et nous avons indiqué plus haut que Richter, puis Faraday l'avaient signalée comme typique pour les suspensions d'or et de métaux, et que Graham la mentionnait parmi les caractères des colloïdes.

Les résultats acquis aujourd'hui à ce sujet proviennent surtout des études de Schultze¹, Prost², Linder et Picton³, Hardy⁴, Spring⁵. On peut les résumer rapidement.

Tout d'abord, on remarque que certains colloïdes précipitent par des quantités très faibles d'acides, tandis que les bases à petites concentrations sont sans effet sur eux et que d'autres, au contraire, coagulent par les bases, les acides les laissant intacts. Les premiers sont des colloïdes négatifs (métaux, métalloïdes, albumines, etc.), les seconds sont des colloïdes positifs (oxydes, sulfures, etc.).

1. Schultze, *Z. für prakt. Chem.* (1), t. XXV, 431, 1882.

2. Prost, *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 14, 312 (1887).

3. Linder et Picton, *J. Chem. Soc.*, t. LXVII, 63 (1895).

4. Hardy, *Z. f. phys. Chem.*, t. XXXIII, 4, 1908.

5. Spring, *Bull. Acad. Roy. Belgique* (1900).

De plus, la précipitation par les sels dépend pour le premier groupe du métal et pour le second de l'acide. Quantitativement, le pouvoir précipitant des sels vis-à-vis d'un hydrosol négatif est d'autant plus grand que la valence du métal est plus grande.

Pour les colloïdes positifs, la valence du métal n'entre pas en jeu et seule importe la valence de l'acide.

Linder et Picton ont montré que pour les sels de même atomicité le pouvoir précipitant envers un colloïde donné dépend du degré de dissociation électrolytique de ces sels. Il y a donc lieu d'introduire un deuxième facteur dans la mesure du pouvoir précipitant des électrolytes. C'est la concentrations en ions H et ions OH.

De ces faits on tire les règles suivantes :

1° Les granules colloïdaux sont précipités par les ions dont la charge électrique est de signe contraire à celle qu'ils portent eux-mêmes ;

les cations précipitent les colloïdes négatifs,

les anions précipitent les colloïdes positifs.

2° Le pouvoir précipitant d'un électrolyte est fonction directe de la valence de l'ion actif.

3° A valence égale de l'ion actif le pouvoir précipitant d'un électrolyte est fonction directe du degré de dissociation électrolytique.

Ces règles ne sont exactes quantitativement que dans des limites assez larges. Il faut faire entrer en ligne de compte dans l'évaluation du pouvoir précipitant des électrolytes, deux facteurs au moins dont l'influence n'est pas encore entièrement élucidée. Ce sont :

1° La vitesse d'addition qui a une très grande importance. Ainsi, si on ajoute à 20 cc. d'une solution colloïdale de sulfure d'arsenic titrée à 5,75 milli-mol As_2O_3 0/00, 2 cc. d'une solution de chlorure de baryum à 9,55 milli-mol 0/00, il y a précipitation complète en 2 heures.

La même quantité de chlorure de baryum ajoutée goutte à goutte en 18 heures, ou en 27 jours ou en 45 jours ne précipite plus du tout, et au bout de ce temps pour précipiter le colloïde en 2 heures, il faut ajouter une quantité de chlorure de baryum égale à celle qui est capable de le précipiter en 2 heures avant toute addition (Freundlich)¹. Le colloïde s'est accoutumé à l'électrolyte et a acquis une sorte d'immunité vis-à-vis des ions précipitants.

1. Freundlich, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XLIV, 1903.

2° Le sens de l'addition. On trouve pour le pouvoir précipitant d'un électrolyte, souvent un nombre plus faible lorsqu'on ajoute le colloïde à l'électrolyte que dans le cas inverse.

Action mutuelle des colloïdes. — Dans l'action des colloïdes les uns sur les autres, il y a plusieurs cas à considérer :

- 1° Les colloïdes mélangés sont de signe électrique opposé ;
- 2° Les colloïdes mélangés sont de même signe ;
- 3° L'un des colloïdes est très sensible à l'action des électrolytes et l'autre est difficilement précipitable.

1° *Colloïdes de signe opposé.* V. Henri, Lalou, A. Mayer et G. Stodel ¹ ont distingué deux ordres de phénomènes suivant que les hydrosols sont concentrés ou non.

Si les solutions colloïdales sont concentrées, par exemple hydrate de fer à 1/500 et sulfure d'arsenic à 1/200, il se produit, les colloïdes étant mélangés en proportions déterminées, un précipité plus ou moins abondant, partiel ou total, renfermant des granules des deux colloïdes.

L'ordre du phénomène est le suivant : Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte le colloïde positif dans le colloïde négatif, il se produit au début un louche plus ou moins intense, puis le mélange floccule et il y a précipitation totale ou maximum. Le précipité se redissout dans un excès de colloïde précipitant.

Les proportions de colloïde pour que la précipitation soit totale ou bien passe par un maximum sont très variables et la loi d'action paraît compliquée.

Lorsque les solutions colloïdales sont diluées, leur mélange ne donne lieu macroscopiquement à aucune modification, cependant on constate que leur sensibilité à l'action précipitante des électrolytes change. Elle diminue d'abord avec la quantité de colloïde de signe opposé ajoutée, puis elle passe par un minimum et augmente ensuite.

2° *Colloïdes de même signe.* On ne sait rien de précis sur l'action mutuelle de deux colloïdes de même signe, très sensibles à l'action des électrolytes ; mais par contre si l'un des colloïdes est difficilement précipitable, le mélange acquiert une résistance aux électro-

1. V. Henri, Lalou, Mayer et Stodel, *C. R. Société de Biologie* (55), 1169-1671, 1903

lytes qui rapproche ses propriétés de celles du colloïde le plus stable.

Ce sont les colloïdes naturels, gélatine, albumine, dextriné, amidon, qui protègent ainsi les colloïdes artificiels contre l'action destructive des électrolytes. Pour mesurer leur capacité de protection, on peut procéder de deux manières différentes.

On recherche par exemple la quantité minimum de colloïde stable qu'il faut ajouter à un colloïde instable pour empêcher sa précipitation par une quantité fixe d'électrolyte.

C'est la méthode indiquée par Zsigmondy pour l'établissement de ce qu'il a appelé « l'indice d'or » des colloïdes naturels. L'indice d'or est le poids en milligramme d'un colloïde naturel qu'il faut ajouter à 10 cc. d'or colloïdal titré à 0,005 Au 0/0, obtenu par réduction du chlorure d'or par le formol, pour empêcher le virage de l'hydrosol rouge rubis en bleu, lorsqu'on ajoute 1 cc. d'une solution à 10 % de chlorure de sodium.

Voici quelques indices d'or :

Gélatine	0,005 à 0,01
Albumine d'œuf	0,1 à 0,2
Dextrine	20 à 80

Un deuxième procédé consiste à ajouter une quantité donnée de colloïde stable à un colloïde instable et à déterminer, pour différents électrolytes, les quantités limites qui précipitent. C'est ainsi qu'ont procédé V. Henri et ses collaborateurs. Voici par exemple une de leurs expériences : A 2 cc. d'argent colloïdal on ajoute des quantités de plus en plus grandes d'amidon et on trouve qu'il faut alors des quantités croissantes d'une solution d'azotate de magnésium pour amener la précipitation du colloïde.

2 cc. Ag coll + 3 gouttes amidon à 1/10000 sont précipités par 9 gttes Mg (NO³)² à 5/1000.

2 cc, Ag coll + 5 gttes amidon à 1/10000 sont précipités par 12 gttes Mg (NO³)².

2 cc. Ag coll + 6 gttes amidon à 1/10000 ne sont pas précipités par un grand excès.

La stabilité du mélange augmente donc avec la quantité du colloïde stable et tend à devenir comparable à celle de ce dernier.

Propriétés des granules colloïdaux isolés. — Les propriétés que nous venons d'examiner se rapportent aux hydrosols.

La constitution hétérogène des colloïdes les explique dans leur ensemble, et il est évident qu'elles ne se maintiennent intégralement qu'autant que sont conservés les rapports entre les granules et le milieu qui les renferme.

Séparés de ce milieu, les granules acquièrent des propriétés nouvelles ; quelques-unes d'entre elles ont servi à établir une classification des colloïdes.

Les solutions de colloïdes naturels abandonnent par évaporation des résidus amorphes, gélatineux, mous, lorsqu'ils retiennent encore une certaine quantité d'eau ; durs et cornés lorsqu'ils sont secs. Ces résidus, formés par l'agglomération des particules colloïdales, sont la forme banale du colloïde (gélatine, albumine sèche, gomme, dextrine, glycogène, etc.).

Sous l'influence du temps, des électrolytes, ou par évaporation, les colloïdes de Graham fournissent eux aussi leurs granules sous une forme solide, qui peut présenter des degrés divers d'hydratation et dans certains cas se rapprocher, par son aspect physique, des gelées fermes, formées par les colloïdes naturels et l'eau.

Les granules colloïdaux isolés des hydrosols naturels et des hydrosols de Graham possèdent comme caractère commun une grande viscosité, une plasticité sur laquelle nous avons précédemment insisté, et enfin une structure cellulaire ou rayonnée décelable au microscope ou à l'ultra-microscope (Butschli)¹ qui est en quelque sorte le témoin de la constitution granulaire des systèmes liquides d'où ils proviennent.

Les colloïdes métalliques donnent, dans les mêmes conditions, des précipités pulvérulents, ou plus ou moins agglomérés en petits amas, ne retenant que des traces d'eau et apparemment dépourvus de structure.

L'action de l'eau sur ces trois sortes de granules permet d'introduire un nouveau signe distinctif entre eux. Les gels provenant des colloïdes naturels se gonflent au contact de l'eau et redonnent au bout d'un certain temps une solution semblable à l'hydrosol initial. La coagulation dans ces colloïdes est donc un phénomène réversible.

1. O. Butschli, *Untersecungen über die Mikrostruktur Künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten*, 1900.

Les hydrosols artificiels fournissent au contraire des gels qui, à part quelques exceptions, ne sont pas capables de reconstituer le sol au contact de l'eau pure ; leur coagulation est donc irréversible. Cependant, en présence de traces d'électrolytes, ces gels peuvent reprendre une division granulaire, c'est ce que Graham a désigné sous le nom de peptisation.

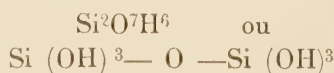
Enfin les granules isolés des colloïdes métalliques ont perdu définitivement leurs propriétés colloïdales, et on ne peut les remettre en suspension que par une suite d'opérations physiques ou chimiques qui les font repasser par les différents stades parcourus une première fois.

La persistance de l'état colloïdal est donc fonction de la nature ou de la composition des granules et aussi de la composition du milieu intergranulaire qui, agissant sur les granules, détruit, conserve ou restaure l'état colloïdal.

L'étude des propriétés physico-chimiques des colloïdes doit donc être complétée par l'examen de la composition chimique des granules, et des rapports entre ceux-ci et le liquide intergranulaire.

Composition chimique des granules colloïdaux. — Graham rapporte l'indifférence chimique des colloïdes à la grande expression de leur équivalent et se demande si la molécule colloïde ne serait pas constituée par le groupement d'un certain nombre de molécules cristalloïdes plus petites.

Grimaux¹ admet que la silice colloïdale obtenue par saponification du silicate de méthyle est tout d'abord constituée par l'hydrate $\text{Si}(\text{OH})^4$, qui par union de deux molécules donne :



de même l'hydrate de fer donnerait :



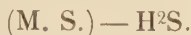
et par voie de condensations successives on obtiendrait des produits de plus en plus complexes, corps de poids moléculaire très élevé déterminant la fonction colloïdale.

Linder et Picton² ont montré que les sulfures précipités par l'hy-

1. E. Grimaux, *C. R.* (98), 1884.

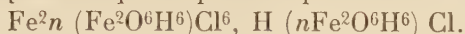
2. Linder et Picton, *Journ. Chem. Soc.* (61), 1892.

drogène sulfuré contiennent toujours plus de soufre que la théorie ne l'indique. Les précipités colloïdaux de sulfures sont donc constitués par des corps répondant à la formule :



Spring¹ analysant le soufre de Debus purifié par une dialyse prolongée établit que ce soufre n'est pas une nouvelle modification physique du métalloïde, mais une combinaison de soufre avec de l'eau $\text{S}^8\text{H}^2\text{O}$.

Malfitano² attribue aux particules des colloïdes d'hydrate d'oxyde de fer une composition qu'il représente par la formule schématique :

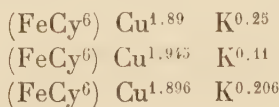


Il envisage aussi les particules comme des groupements en proportions variables qui ne peuvent être considérés ni comme des molécules, ni comme des polymères. Les variations de n conditionnent ces variations physiques des granules.

Malfitano a toujours décelé, dans les colloïdes de fer préparés par hydrolyse du chlorure ferrique, la présence du chlore fixé sur les micelles et il donne à ces hydrosols le nom de « chloro-ferriques ».

J. Duclaux³, qui a étudié très minutieusement la composition de plusieurs sortes de granules colloïdaux leur attribue les compositions suivantes qui diffèrent avec les conditions de formation.

Le ferrocyanure de cuivre préparé avec l'acétate, l'azotate ou le nitrate de cuivre possède la composition :



Un précipité de sulfure de cadmium obtenu par réaction de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate cadmique dans les proportions :



avait la composition :



Ces exemples suffisent à montrer :

1. Spring, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (25), 253, 1906.
2. Malfitano, *C. R.* (140) 1244, 1905.
3. J. Duclaux, *Thèse*, Paris, 1905.

1° que la composition des granules colloïdaux représente des formations complexes ;

2° que les granules colloïdaux isolés n'ont pas la composition de corps définis et qu'ils retiennent en proportions faibles, mais d'une manière constante, des quantités variables des corps qui existaient dans le liquide intergranulaire au moment de leur formation.

Les variations de composition chimique des granules colloïdaux peuvent être suivies avec précision lorsque le colloïde se forme par réaction chimique et qu'il est facile de connaître à un moment donné la composition du liquide intermicellaire. Le cas le plus simple se présente lorsque le colloïde prend naissance par double décomposition comme dans le mélange de solutions diluées de sels de cuivre, de fer ou d'argent avec du ferrocyanure de potassium. Un certain

volume d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre $\frac{N}{10}$ ajoutée, goutte

à goutte, à un volume donné d'une solution $\frac{N}{5}$ de ferrocyanure de potassium, donne un précipité brun que surnage un liquide clair.

J. Duclaux ¹ a montré qu'à chaque valeur du rapport du cuivre au ferrocyanogène total mis en expérience $\frac{Cu}{(FeCy^6)_T}$ correspond une valeur du rapport des deux mêmes composants dans le précipité

$\frac{Cu}{(FeCy^6)_P}$

Voici deux exemples donnés par cet auteur :

I. Sulfate de cuivre + ferrocyanure de potassium :

$\frac{Cu}{(FeCy^6)_T}$	$\frac{Cu}{(FeCy^6)_P}$
1.535	1.57
1.630	1.64
1.86	1.79
2.14	1.82
2.44	1.85
3.06	1.87

1. Duclaux, *loc. cit*

II. Chlorure de cuivre + ferrocyanure de potassium :

$\frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_T}$	$\frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_P}$
1.57	1.60
1.81	1.81
1.84	1.84
2.06	1.90
2.77	1.94

Traduits graphiquement ces résultats donnent une courbe de forme parabolique sans palier, « la composition du précipité est donc variable d'une façon continue ».

Si au lieu d'employer des quantités de sels de cuivre, introduisant un excès de ce métal dans le mélange, on opère au contraire en présence d'un excès de ferrocyanure, et avec des solutions diluées, les premières gouttes de sulfate de cuivre donnent un nuage rouge qui se répand dans le liquide, puis à mesure qu'ont lieu les affusions de sel de cuivre, la coloration devient plus foncée et le liquide est plus difficilement filtrable, il passe coloré en jaune rougeâtre, enfin à un moment donné quelques gouttes de sulfate de cuivre déterminent un précipité net qui se dépose rapidement et qui laisse un liquide clair renfermant du cuivre en excès.

Dans les premières phases de l'expérience, on avait à faire à du ferrocyanure de cuivre en suspension colloïdale, et dans les dernières, à un moment précis, la composition du milieu a exercé une influence destructive, l'état colloïdal a cessé aussitôt. Le moment où se fait cette transformation est facile à définir si l'on opère avec des solutions très diluées, J. Duclaux le nomme « point critique ». Dans le cas particulier du ferrocyanure de potassium et du sulfate de cuivre, avec des solutions très diluées renfermant par exemple 0,002 molécule de ferrocyanure par litre, l'état colloïdal persiste dans les mélanges qui renferment un excès de ferrocyanure, le colloïde est coagulé si le cuivre est excès. Dans les régions à « gauche du point critique », la composition des granules colloïdaux se montre variable, mais cette variation est très lente quand le ferrocyanure est en grand excès ; elle paraît tendre vers une limite qui représente environ les $\frac{2}{3}$ du rapport du cuivre ou ferrocyanogène dans la molécule de ce ferrocyanure de cuivre FeCy^6Cu^2 .

J. Duclaux a trouvé les nombres suivants :

$\frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_T}$	$\frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_P}$
0.20	1.36
0.40	1.365
0.60	1.36
1.00	1.40
1.40	1.47
1.80	1.80

Les résultats précédents ne font état que des éléments normaux du ferrocyanure de cuivre, mais de l'acide sulfurique et du potassium sont retenus par les granules colloïdaux, comme le montre la formule globale des granules colloïdaux isolés de ferrocyanure de cuivre, que nous avons donnée plus haut.

Rapports entre les granules et le milieu intergranulaire. — Equilibre dans les hydrosols. — La liaison entre les granules colloïdaux et le milieu intergranulaire est excessivement faible et la séparation des deux éléments des hydrosols a lieu sans dépense appréciable de travail. Cependant il existe une série de rapports physiques et physico-chimiques entre les granules et le milieu, qui prennent d'autant plus d'importance que le degré de division de la matière suspendue est plus grand et que par suite la surface de contact s'accroît.

Le premier rapport est d'ordre physique ; il a trait à l'insolubilité des granules, sans quoi le système colloïdal ne saurait exister.

En deuxième ligne viennent les actions mettant en jeu les tensions superficielles sur les surfaces de séparation ou de contact entre les deux éléments du système. Elles sont importantes et certains auteurs y voient les causes déterminantes d'un grand nombre de propriétés des colloïdes, mais nous les négligerons car elles n'entrent pas dans le cadre de nos recherches.

Il n'en va pas de même des échanges physico-chimiques dont les deux éléments du colloïde sont le siège et que nous examinerons avec quelque détail. Un hydrosol est un système capable d'évolution. Plus ou moins vite, il marche vers un état d'équilibre physico-chimique, souvent transitoire et dont la durée détermine la stabilité du colloïde, c'est-à-dire la persistance plus ou moins longue de l'équilibre mécanique, au terme duquel les granules restent sus-

pendus dans le milieu, malgré l'action de la pesanteur. Avec le temps l'évolution du colloïde se poursuit, de l'état dynamique les granules passent à un état statique, définitif si le colloïde est irréversible, temporaire s'il est réversible.

On ne sait encore que peu de choses sur l'état d'équilibre des hydrosols.

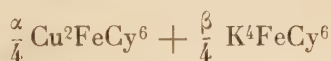
Les travaux de J. Duclaux¹ sont à cet égard les premiers qui aient apporté de la précision dans cette question. Après avoir montré que la composition des granules colloïdaux varie avec la composition du milieu, J. Duclaux interprète ses résultats en admettant que « le colloïde doit être considéré comme un corps unique de composition variable ».

V. Henri et A. Mayer² ont établi, en se servant des chiffres de J. Duclaux, que les rapports mutuels du milieu et des granules colloïdaux peuvent être rapprochés de l'adsorption dans les systèmes hétérogènes. L'analyse chimique prouve qu'un granule de ferrocyanure de cuivre colloïdal contient à la fois du cuivre, du ferrocyanogène et du potassium.

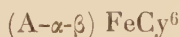
Le cuivre et la partie de ferrocyanogène qui lui est afférente sont très irréversibles. Le ferrocyanure de potassium fixé sur le granule est réversible.

La répartition du ferrocyanure entre le liquide intergranulaire et les granules indiquera donc pour une composition donnée du mélange mis en réaction, l'équilibre du système.

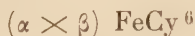
Si on appelle α le nombre d'équivalents de FeCy^6 liés irréversiblement à Cu et β le nombre d'équivalents liés à K, on peut représenter la composition du granule par :



Si le mélange primitif contenait A équivalents de FeCy^6H^4 , le liquide intergranulaire contiendra l'état d'équilibre.



et les granules



Puisque nous avons supposé que βFeCy^6 représente la portion

1. Duclaux, *loc. cit.*

2. Henri (V) et Mayer (A.), *C. R.* [139], 974-1904.

réversible du granule, l'équilibre sera défini par l'étude du rapport de β à $(A - \alpha - \beta)$, portion réversible du liquide intergranulaire.

Les résultats expérimentaux de J. Duclaux traduits en courbes sont rapportés à :

$$\frac{\alpha}{A}, \frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_T} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha}{\alpha + \beta}, \frac{\text{Cu}}{(\text{FeCy}^6)_P}$$

V. Henri et Mayer, transformant les courbes ainsi obtenues en prenant comme abscisses $(A - \alpha - \beta)$ et comme ordonnée β , sont arrivés à donner du phénomène une idée peut-être plus frappante.

Par exemple, ils ont pu calculer les valeurs de β et $(A - \alpha - \beta)$ et déterminer le rapport de ces deux quantités qui représentent le partage du ferrocyanogène entre le granule et le liquide intermicellaire, dans le cas du ferrocyanure de cuivre et du ferrocyanure de fer colloïdaux. Voici leurs résultats :

Ferrocyanure de cuivre.

$A =$	$1,4 \alpha$	$\beta = 0,35 \alpha$	$A - \alpha - \beta = 0,05 \alpha$	$\frac{\beta}{A - \alpha - \beta} =$	7
	1,69	0,39	0,30		1,3
	2	0,43	0,57		0,75
	2,5	0,45	1,05		0,43
	5	0,47	3,53		0,13
	10	0,47	8,53		0,055

Ferrocyanure de fer.

$A =$	$1,11 \alpha$	$\beta = 0,06 \alpha$	$A - \alpha - \beta = 0,05 \alpha$	$\frac{\beta}{A - \alpha - \beta} =$	1,2
	1,22	0,11	0,11		1
	1,33	0,16	0,17		0,94
	1,67	0,19	0,48		0,40
	2,50	0,22	1,28		0,17
	5	0,25	3,75		0,067
	10	0,27	8,73		0,031

Ces deux exemples montrent nettement que les valeurs du rapport de la quantité du ferrocyanure de potassium contenue dans le granule, au ferrocyanure de potassium du liquide intergranulaire diminuent au fur et à mesure que la quantité de ferrocyanure de potassium augmente dans le mélange.

Si l'on trace la courbe $(A - \alpha - \beta) - (\beta)$ on trouve qu'elle a l'allure générale des courbes d'adsorption et, comme nous le disons plus

haut, l'équilibre dans les hydrosols se rapproche d'un équilibre d'adsorption.

Des travaux de J. Duclaux, il faut rapprocher ceux de G. Malfitano¹ qui a étudié les variations de composition des granules de fer colloïdal avec la teneur en acide chlorhydrique du milieu intergranulaire. Il partit d'un fer colloïdal obtenu en chauffant à l'autoclave entre 100 et 115° pendant 15 à 30 minutes une solution de perchlorure de fer sublimé à 0,5 %. Le colloïde obtenu a la formule générale :



En le filtrant à travers une membrane de collodion, on élimine une partie plus ou moins grande de l'acide chlorhydrique produit par l'hydrolyse et on retient un colloïde que Malfitano appelle colloïde hydro-chloro-ferrique. En lavant celui-ci sur le filtre avec de l'eau de conductivité, on élimine le perchlorure de fer en excès, mais on ne peut éliminer tout l'acide chlorhydrique. De plus, la constitution des granules varie avec la concentration en acide chlorhydrique du liquide intermicellaire. Par exemple, la solution lavée du colloïde hydro-chloro-ferrique, centrifugée pendant longtemps, donne des granules ayant des compositions variées, correspondant à :



En filtrant sur collodion une portion de cette solution, en reprenant le résidu par l'eau de conductivité et en filtrant à nouveau, on obtient un liquide qui contient encore de l'acide chlorhydrique et on peut attribuer aux micelles la formule :



En répétant l'opération, on enlève toujours de l'acide chlorhydrique, et les granules s'enrichissent en oxyde de fer. Après 12 lavages Malfitano est arrivé à la composition :

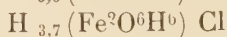
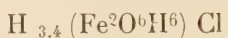


Si au lieu d'opérer les filtrations sur des volumes égaux de colloïde on dilue celui-ci de façons tout à fait différentes, on obtient

1. G. Malfitano, *C. R.*, t. 141, p. 660 et 680 (1905).

des liquides dont la teneur en acide chlorhydrique est variable et qui correspondent à des granules de compositions variables.

C'est ainsi que l'on a les formules :



Si on chauffe le colloïde la solution s'enrichit en HCl aux dépens des micelles. Si l'on fait agir HCl libre sur les micelles, celui-ci peut entrer en liaison pour former de nouvelles micelles aux dépens de celles qui existent déjà, de sorte que la formule du colloïde tend à se rapprocher de :



mais la quantité d'électrolyte fixé n'augmente pas proportionnellement à la quantité libre et à la quantité de colloïde en expérience. Une fois que le colloïde est précipité, il peut perdre une partie de son HCl bien que le milieu en soit riche. Enfin par l'élévation de température, malgré la concentration du milieu, le colloïde peut s'appauvrir en électrolyte.

Tous ces résultats rapprochent encore l'équilibre entre les granules de colloïde ferrique et le milieu intergranulaire, des équilibres d'adsorption, de sorte que ce sont en dernière analyse les phénomènes d'adsorption qui paraissent jouer le principal rôle dans la formation et la conservation du granule colloïdal. Il en résulte qu'il ne saurait y avoir de granules colloïdaux chimiquement définis et que le caractère le plus général des colloïdes est, après leur hétérogénéité, la complexité de leurs grains.

Constitution physico-chimique des granules colloïdaux.

Les micelles. — Chimiquement les granules colloïdaux répondent donc à des groupements complexes dont la composition varie d'une manière continue avec le milieu. Nous avons vu qu'on peut les envisager comme des formations d'adsorption, mais cela ne suffit pas à les caractériser et lorsqu'on les envisage à l'état de suspension dans le liquide intergranulaire, on ne peut faire abstraction de la charge électrique qu'ils transportent, cause de leur déplacement sous l'influence du courant.

Pour avoir une représentation complète des granules colloïdaux

on est donc conduit à examiner la nature et l'origine de leur charge électrique et ses rapports avec la composition chimique.

Imaginons une petite particule d'un corps solide suspendue dans l'eau pure. A contact naît une différence de potentiel que le courant électrique met en évidence, en déplaçant la sphère vers le pôle positif. *A priori* on peut conclure de ce mouvement, attractif ou répulsif suivant le sens d'où on le considère, que la particule solide est chargée négativement. Mais si on soumet à l'action du courant la suspension séparée de l'eau pure par une cloison poreuse, on constate que l'eau participe au transport et se rend vers le pôle négatif, la charge électrique portée par la particule solide était donc compensée par une charge de signe contraire et égale, portée par l'eau.

La suspension est électriquement neutre, et les deux couches distantes d'une distance infiniment faible, sont susceptibles de glisser l'un sur l'autre, de se dissocier, de cheminer ainsi de proche en proche jusqu'à ce qu'elles soient neutralisées par les électrodes.

Une particule suspendue dans un liquide se trouve donc entourée d'une *couche double électrique* (Helmholtz), à condition toutefois que le liquide soit bon ionisant s'il est pur, ou qu'il soit une solution diluée d'électrolytes.

En rapprochant les hydrosols des suspensions de poudres fines et en considérant le transport électrique, on est conduit à admettre que les granules colloïdaux eux aussi sont entourés d'une couche double électrique. Tout se passe, en effet, comme si le granule colloïdal était formé par un noyau revêtu d'une couche électrique positive ou négative et enveloppé à son tour par une couche électrique de signe contraire, de charge égale, séparée de la première par une distance de l'ordre des grandeurs moléculaires et fixée sur le liquide intermicellaire.

C'est en somme ce qui arriverait si le noyau du granule et le milieu étaient des corps purs et si entraient en jeu seulement un phénomène d'électrisation de contact.

La couche double aurait alors la même origine que celle qui se développe sur deux plateaux, l'un de zinc, l'autre de cuivre, lorsqu'on les met en contact.

Mais les choses ne se passent pas aussi simplement.

Le granule colloïdal n'est pas introduit tout formé dans le milieu, comme la poudre d'une suspension, il y naît, et sa composition, au

lieu d'être définie, fixe, est indéfinie et variable, il contient toujours des ions surajoutés. Ces ions se retrouvent à l'analyse chimique, et l'étude quantitative de leurs variations a montré, dans les cas examinés par J. Duclaux, V. Henri et Mayer, qu'ils sont fixés par adsorption. On peut en déduire qu'ils ne sont pas répandus d'une façon homogène dans la masse du granule, mais sont plutôt fixés à la surface, l'adsorption étant essentiellement un phénomène de surface. A la couche électrique de contact sur le granule vient donc s'ajouter algébriquement la couche électro-ionique, qui elle aussi est compensée par des ions de signe contraire et de charge égale retenues à faible distance sur la couche du liquide intergranulaire.

Une poudre en suspension dans un liquide se charge négativement si le liquide a la plus grande constante diélectrique. La constante diélectrique de l'eau est 80, elle est beaucoup plus élevée que celle des oxydes métalliques, l'oxyde de fer par exemple. D'après cela l'hydrosol de fer devrait être négatif, or il est positif, charge qu'il doit aux ions H , qu'il retient toujours en quantité appréciable et dont la charge s'ajoute algébriquement à la charge électrique de contact, et la modifie par polarisation.

En faisant varier, par des additions extrêmement faibles d'électrolytes aux hydrosols, la charge électro-ionique des granules on arrive à atteindre un point iso-électrique où il n'y a plus de transport, à ce moment la somme des forces électriques de contact et ionique s'équilibrent exactement. C'est pourquoi on a proposé de mesurer la charge électrique du granule par la charge des ions nécessaires à obtenir le point iso-électrique. On peut également changer le signe de la charge en ajoutant des ions de signe opposé à ceux que porte déjà le granule. Des ions OH ajoutés à une solution d'acid-albumine électro-positive la transforment en un colloïde négatif. Enfin, certains gels, irréversibles, peuvent reprendre une division granulaire au contact des traces d'électrolytes. L'oxyde de fer hydraté, par exemple, séparé des colloïdes ferriques, rentre en suspension colloïdale sous l'influence de quantités excessivement faibles d'acide chlorhydrique. Ce sont ici les ions H qui interviennent pour redonner aux granules précipités la charge qu'ils ont perdu.

Ce phénomène que l'on peut reproduire avec des oxydes métalliques, des sulfures, a reçu de Graham le nom de peptisation.

En résumé, la charge électrique du granule colloïdal possède une double origine, le contact et les ions y prennent part et la

modifient ou la transforment suivant que l'une ou l'autre de ces deux causes a la prépondérance.

En réunissant les divers éléments chimiques et physiques de la constitution du granule colloïdal on peut alors donner de celui-ci une définition complète.

Le granule colloïdal est un objet ultramicroscopique, de constitution complexe, de composition chimique non définie et variable, portant une couche double électrique de revêtement d'origine à la fois ionique et de contact, et se maintenant en suspension dans un milieu homogène où il est insoluble. Le granule colloïdal est donc physiquement et chimiquement hétérogène, et possède en quelque sorte une structure.

Nägeli¹, en 1858, fit remarquer que les plus petites particules constituantes des corps organiques et des colloïdes ne sont pas des molécules chimiques, mais des édifices moléculaires complexes qui résultent du groupement de molécules identiques ou non, sans destruction ni condensation. Nägeli nomma ces formations « micelles ». Le nom de micelle a servi à plusieurs auteurs (Malfitano², Russenberger³) à désigner les particules ou granules colloïdaux, qui se rapprochent par leurs propriétés des micelles de Nägeli. Toutefois, ce dernier auteur ne faisait aucune hypothèse sur la composition des particules qu'il envisageait. A l'encontre nous donnerons le nom de micelle aux granules colloïdaux tels que nous les avons définis, et nous admettons que la micelle est la « cellule » de l'hydrosol, cellule capable d'évoluer, les colloïdes passant lentement d'un état dynamique vers un état statique, évolution qui détruit l'individualité de la micelle en la privant de ses éléments constitutants, charge ionique et de contact sans lesquels elle ne saurait exister.

En un mot pour reprendre en l'étendant l'expression même de Graham, la complexité physico-chimique de la micelle est le principe même du « colloïdisme ».

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été entreprises dans le but de vérifier si le « principe du colloïdisme » s'applique à quelques hydrosols d'argent décrits comme des colloïdes purs,

1. C. V. Nägeli et S. Schwendener, *Das Mikroskop*, 1877.

2. G. Malfitano, *loc. cit.*

3. J. Russenberger, *Thèse*, Paris, 1907.

constitués simplement par des particules d'argent en suspension dans l'eau.

La solution expérimentale de ce problème m'a conduit à étudier quantitativement certains points de la physico-chimie des colloïdes et à analyser des réactions des hydrosols d'argent en tenant compte de la composition réelle de ces colloïdes.

J'ai trouvé auprès de M. Victor Henri, des indications utiles et des encouragements à poursuivre les longues et multiples expériences qu'ont demandé ces recherches ; je lui adresse ici mes sincères et amicaux remerciements.

Je prie M. C. Matignon d'accepter mes respectueux remerciements pour le bienveillant accueil qu'il m'a fait et les conseils qu'il m'a si obligeamment donnés.

DEUXIÈME PARTIE

HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES

PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE DE

L'ARC ÉLECTRIQUE

(ÉLECTRO-HYDROSOLS)

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES ÉLECTRO-HYDROSOLS

Les physiciens ont depuis fort longtemps remarqué l'action pulvérisante que la décharge électrique exerce sur les métaux.

Van Marum en 1776 volatilisait des fils métalliques au moyen des étincelles produites par sa machine électrique.

Tiberius Cavallo, en 1797, dans sa « dissertation sur l'enseignement théorique et pratique de l'électricité », indique deux expériences qui montrent la pulvérisation des métaux en feuilles minces, par la décharge des bouteilles de Leyde.

L'une d'elles consiste à faire passer la décharge à travers une feuille d'or serrée entre deux lames de verre ; il en résulte une coloration du verre due à l'or « qui est déposé, dit T. Cavallo, en particules très fines et à la manière d'une teinture que l'on ne peut enlever par les dissolvants habituels du métal ». Dans l'autre expérience les lames de verre sont remplacées par un morceau d'étoffe de soie, qu'une carte perforée sépare de la feuille d'or ; la décharge électrique lancée dans la feuille d'or la volatilise et le métal à travers les découpures de la carte se dépose sur la soie, où il en reproduit le dessin en violet ou en rouge. C'est l'expérience clas-

sique faite dans les cours de physique sous le nom de portrait de Franklin.

Faraday¹ ne se contenta pas pour se procurer les dépôts minces de métaux, dont nous avons parlé précédemment, de réduire les sels métalliques ; il en prépara également d'autres en pulvérisant des fils d'or sur des feuilles de verre, au moyen de l'étincelle électrique. Il obtient ainsi des pellicules bleues, rouges ou vertes d'or métallique finement divisé.

Je ne puis entrer ici dans le détail des expériences de Davy, Breda², Hittorf³, Wright⁴, qui ont trait à la pulvérisation des métaux par la décharge électrique, lumineuse ou obscure, à l'air libre, dans des atmosphères comprimées ou dans le vide ; de Houllé⁵, sur la préparation des pellicules métalliques excessivement minces par la pulvérisation cathodique : toutes ces recherches mettent en évidence l'action mécanique exercée par l'électricité sur les métaux, qui sont divisés par la décharge en particules plus ou moins ténues.

Cependant, les métaux divisés par l'électricité, malgré le nombre de ces travaux, n'avaient jamais été étudiés qu'à l'état de pellicules sèches, et l'idée de les faire entrer dans la constitution d'un système colloïdal est due à G. Bredig⁶, qui, en faisant jaillir l'arc électrique provenant du courant continu entre deux électrodes métalliques plongeant dans l'eau, obtint des colloïdes métalliques.

T. Threlfall⁷, il est vrai, avant Bredig, pulvérisait de la même manière du platine dans l'eau, mais il avait en vue surtout d'étudier le phénomène de Tyndall dans des troubles et il ne rapprocha pas les liquides qu'il préparait des hydrosols obtenus par la voie chimique, ainsi que le fit Bredig.

Avant de décrire la préparation elle-même des électro-hydrosols, il est utile d'indiquer les précautions à prendre pour avoir une eau distillée propre à cet usage, car la réussite de l'expérience dépend en grande partie de la pureté de l'eau.

1. Faraday, *Philos. trans.*, 1857.

2. Breda, *Pogg. Ann.*, 101, 1857.

3. Hittorf, *Pogg. Ann.*, 136, 1892.

4. Wright, *Sull. Ann. Journ.*, 1877.

5. Houllé, *C. R.* (135), 1902 (140), 1905 (148), 1909.

6. Bredig (G.), *Zeit. f. Angew. Chemie*, 951-954, 1898. — *Zeit. f. Elektrochem* : [4] 514-1898.

7. Threlfall, *Philos. Mag.* (5), 38-451, 1894,

Préparation et conservation de l'eau distillée. — L'eau ne se prête à la préparation des électro-hydrosols que si elle est très pure. Les procédés de purification indiqués par les différents auteurs pour la production d'eau distillée propre à cet usage sont tous très compliqués. Voici la méthode simplifiée que j'ai employée : De l'eau distillée, provenant d'eau de source, est portée à l'ébullition dans une capsule en porcelaine. L'ébullition est maintenue pendant 1/4 d'heure et au bout de ce temps l'eau, versée dans un petit alambic en cuivre (2 litres de capacité) dont toutes les parties sont fortement argentées à l'intérieur, est distillée. On la recueille dans des récipients, où elle s'écoule par un tube abducteur relié au réfrigérant, en ayant soin de rejeter les premières parties qui passent (jusqu'à 100 centimètres cubes).

La mesure de la conductibilité permet d'évaluer la pureté de l'eau ainsi préparée.

En partant d'une eau distillée dont la conductivité varie de 15.10^{-6} à 10.10^{-6} , on produit de l'eau bi-distillée avec une conductivité de 6.10^{-6} à $2,5 \cdot 10^{-6}$.

Pour conserver l'eau distillée dans un état de pureté convenable il y a lieu de la soustraire, au contact de l'air, l'acide carbonique à des doses très faibles constituant une impureté gênante. On y parvient en renfermant l'eau, dès sa sortie de l'alambic, dans des vases que l'on remplit et que l'on bouche très exactement. Certains auteurs recommandent d'opérer la distillation près d'une fenêtre ouverte pour éliminer les produits de combustion du gaz qui sert à chauffer l'alambic, et de munir en outre le flacon où on recueille l'eau, d'un bouchon traversé par le tube d'arrivée de l'eau et par un second tube communiquant avec une série de vases absorbants remplis de soude ou de chaux. Je n'ai jamais employé un tel luxe de précautions, mais mon attention s'est portée surtout sur les récipients qui contenaient la réserve d'eau.

L'eau distillée dissout, même froid, certains verres, et, quelles que soient les précautions que l'on ait prises pour empêcher le contact avec l'air, sa conductivité s'élève rapidement.

Une eau distillée qui au moment de son embouteillage, dans des flacons en verre vert, avait une conductivité :

$$K_{25} = 4.10^{-6}$$

donnait au bout d'une semaine :

$$K_{25^{\circ}} = 10,10^{-6}$$

Des essais faits avec du verre blanc dur m'ont donné un résultat analogue.

La conservation dans des vases métalliques offre le même écueil. J'ai obtenu les résultats les meilleurs en me servant pour recevoir et conserver l'eau, de flacons paraffinés et bouchés avec des bouchons de liège également paraffinés. En ayant soin de ne paraffiner que des flacons très soigneusement nettoyés et complètement secs et de se servir de paraffine très pure (sans odeur), les vases fabriqués ainsi à peu de frais, permettent de conserver pendant très longtemps l'eau distillée dans l'état même où elle est sortie de l'alambic.

Argent. — L'argent que j'ai employé est l'argent pur, titrant 99, 98‰. Il était sous la forme de baguettes ou de fils de 2 millimètres de diamètre.

Préparation de l'Argent colloïdal par le courant continu. — Dans une capsule en verre dur de 750 cc. de capacité, on verse 500 cc. d'eau distillée et on place la capsule dans de l'eau glacée.

Deux manches isolants porte-électrodes sont munis à une de leurs extrémités d'une baguette d'argent, et sont en communication d'autre part avec la source d'électricité. Dans le circuit sont installés un rhéostat et des appareils de mesure, voltmètre et ampèremètre. Les deux électrodes étant plongées dans l'eau, leur pointe se trouvant à 2 centimètres environ au-dessous de la surface, on lance le courant et on rapproche les électrodes. L'arc jaillit et un nuage coloré se répand dans le liquide. L'arc entre les deux pointes d'argent n'a pas une régularité suffisante pour qu'un régime s'établisse et que l'intensité du courant reste constante. Les conditions les plus favorables sont obtenues en réglant le rhéostat pour une intensité variant de 5 à 10 ampères, le potentiel étant de 110 volts. On poursuit l'opération jusqu'à ce que la couleur du liquide, qui devient de plus en plus foncée, ait atteint une limite que l'expérience apprend à connaître et que l'on ne peut dépasser sans que l'argent se dépose.

On ne peut pas, en effet, pousser très loin, dans l'espoir d'obtenir un colloïde d'argent très concentré, l'action de l'arc sur les électrodes et la concentration en métal reste toujours très faible ne dépassant jamais 25 à 30 centigrammes par litre dans les cas les plus favorables.

Dans cette opération, ainsi que l'a démontré Bredig, les deux électrodes s'usent inégalement, la cathode se pulvérisant presque exclusivement et l'anode augmentant même très légèrement de poids :

	I	II
Changement de poids de la cathode	— 0 ^{gr} 043	— 0 ^{gr} 025
— — — l'anode	+ 0,006	+ 0,005
	(G. Bredig). ¹	

Lorsqu'on a interrompu l'action de l'arc, on recueille le liquide dans un verre, et on l'abandonne au repos pendant une heure. Ce temps est suffisant pour que des particules grossières d'argent se déposent qui ne participent pas à l'état colloïdal du liquide et sont arrachées par une action mécanique trop violente, lorsqu'on opère avec une intensité de courant élevée (au-dessus de 10 A). Elles se retrouvent sous la forme d'une poudre fine, contenant le plus souvent de petites sphères d'argent brillantes et particulièrement régulières dont le diamètre peut atteindre jusqu'à 1/2 millimètre.

Pour étudier la composition des hydrosols ainsi obtenus, il ne faut pas les filtrer, la filtration, ainsi que je le montrerai plus loin, modifiant cette composition d'une façon appréciable.

Préparation de l'argent colloïdal par le courant alternatif. — Les mêmes précautions doivent être prises que précédemment quant à la disposition des électrodes et de l'eau, la source de courant doit être telle qu'elle permette l'utilisation d'un potentiel et d'une intensité moyenne de 100-110 volts et de 5 à 10 ampères. Pour faire varier l'intensité du courant on utilise une bobine de réactance, constituée par un fil de cuivre à enroulement simple autour d'un noyau de fer doux mobile, susceptible d'être plus ou moins enfoncé dans la spire métallique. Cette bobine est intercalée dans le circuit, qui passe en outre, comme appareil de mesure, à travers un électrodynamomètre.

1. G. Bredig, *loc. cit.*

Le courant utilisé dans les expériences est le courant triphasé de la ville, à 42 périodes et 110 volts.

L'usure des deux électrodes, qui jouent chacune alternativement le rôle de cathode et d'anode, peut être considéré comme régulière :

	Poids initial	Poids après l'expérience	Perte de poids
Electrode n° 1	9gr.892	9gr.812	0gr.080
— n° 2	9 , 789	9 , 714	0 , 075

Préparation de d'argent colloïdal par la décharge de haute fréquence. — Svedberg¹ a étudié la préparation d'un certain nombre de colloïdes métalliques et métalloïdiques au moyen des décharges électriques oscillantes. Dans ce but, il a utilisé plusieurs dispositifs dont les différences consistent dans la longueur d'étincelles de la bobine (15 et 45 cm.), la capacité des condensateurs et les connexions du courant avec les électrodes à pulvériser. Je me suis pour ma part borné à pulvériser des baguettes d'argent au moyen de l'étincelle de haute fréquence, en adoptant le montage de M. d'Arsonval.

L'instrumentation comprend :

1° un transformateur intensif de Rochefort-Gaife (n° 2), excité par le courant alternatif de la ville (110 volts — 42 périodes) ;

2° un interrupteur à diélectrique gazeux (système Blondel) donnant 2500 interruptions a la minute ;

3° une batterie de 4 condensateurs plans sur feuille de verre de 0^m50 de côté ;

4° un éclateur ;

5° une bobine de self-induction.

6° un porte-électrodes ;

7° un milliampèremètre de haute fréquence.

En outre un tableau de démarrage pour l'utilisation du courant alternatif. Les connexions des différents organes sont que seule la décharge de haute fréquence captée dans la bobine de self-induction contribue à pulvériser les électrodes.

Celles-ci plongent dans l'eau distillée et leur distance peut être modifiée grâce au porte-électrodes mobile. On obtient ainsi beau-

1. T. Svedberg, *Zeits f. Chem. u. Ind. d. Kolloïde*, I, 1907. Les recherches de Svedberg concernent seulement des colloïdes en milieu organique (éther, alcools, carbures), les hydrosols en sont exclus.

coup plus facilement qu'avec le courant continu ou le courant alternatif, un arc tout à fait régulier.

La pulvérisation se fait avec une intensité excessivement faible de 2 à 5 milliampères.

Enfin l'usure des électrodes a lieu d'une façon très particulière, l'extrémité se retourne en forme de champignon, indiquant une sorte de martelage énergique qui écrase le métal.

La pulvérisation de l'argent par la décharge de haute fréquence permet, comme je le montrerai plus loin, de suivre la marche du phénomène dans des détails qui échappent avec le courant continu dont l'action est beaucoup plus brutale.

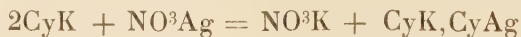
CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ARGENT DANS LES HYDROSOLS

La nécessité, dans une étude des hydrosols d'argent, d'effectuer un grand nombre de dosages en série m'a amené à choisir un dosage volumétrique qui, à côté de la rapidité inhérente à ce genre de méthode, eut en même temps une exactitude et une sensibilité suffisantes. Je me suis adressé pour cela à la méthode argentico-cyanimétrique de G. Denigès¹, à laquelle une modification de détail m'a permis de donner une sensibilité qui la rend propre au dosage de très petites quantités d'argent.

Principe. — Le cyanure de potassium forme avec le nitrate d'argent, par voie de double décomposition, du cyanure double d'argent et de potassium, soluble dans l'ammoniaque :



La réaction est complète entre des volumes égaux de solution contenant le cyanure de potassium à la concentration de 2 molécules et le nitrate d'argent à la concentration de 1 molécule par litre.

La solution déci-normale de nitrate d'argent est donc volumétriquement équivalente à une solution contenant 2/10 de molécule de cyanure de potassium pour 1000 cc., soit 1/5 N.

Si la réaction entre les deux liqueurs s'effectue dans un milieu fortement ammoniacal, en présence d'une petite quantité d'iodure de potassium, et par affusion du nitrate d'argent dans le cyanure, lorsque la totalité de ce dernier sel est entré en combinaison avec le nitrate d'argent pour donner le sel double CyK, CyAg, un excès

1. G. Denigès, *Ann. de Chim. e Phys.*, t. VI, 7 Ser., 1895.

de sel d'argent est décelé par la formation d'iodure d'argent, insoluble dans l'ammoniaque, qui détermine dans le mélange des réactifs une opalescence jaune très caractéristique. Cette opalescence indique avec une grande netteté la fin de la réaction ; elle l'indique en même temps avec précision, car la formation d'iodure d'argent n'a lieu que lorsque tout le cyanure de potassium a été transformé en cyanure double d'argent et de potassium, l'iodure d'argent qui pourrait se former avant ce moment, entrant en réaction immédiate avec le cyanure de potassium en excès pour donner du cyanure d'argent et de l'iodure de potassium.

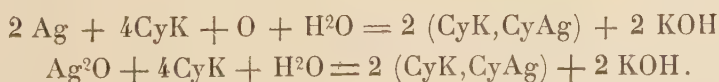
Pour doser par la cyanimétrie l'argent combiné à l'état de nitrate, on prépare :

- 1° Une solution 1/10 N de NO^3Ag ;
- 2° Une solution 1/5 N de CyK ;
- 3° Une solution à 1/10 d'iodure de potassium comme indicateur.

On détermine le titre de la solution cyanurée par rapport à la solution argentique en faisant tomber au moyen d'une burette de Mohr, le nitrate d'argent 1/10 N dans le mélange de 10 cc. CyK ; 5 cc. ammoniaque pure, et 10 gouttes de solution d'iodure de potassium, jusqu'à production de l'opalescence caractéristique d'iodure d'argent. Cet essai préliminaire sert à ajuster la solution cyanurée de façon à ce qu'elle équivaille volume à volume à la solution de nitrate d'argent 1/10 N. Ultérieurement, en ajoutant à un volume connu d'une liqueur contenant de l'argent sous la forme de nitrate, 10 cc. de CyK 1/5 N, 5 cc. d'ammoniaque et 10 gouttes d'iodure de potassium on peut déterminer par reste, au moyen du nitrate d'Ag 1/10 N versé jusqu'à l'opalescence caractéristique, la teneur en argent de la solution initiale en remarquant que 1 cent. cube de CyK 1/10 N équivaut à 0 gr. 0108 d'argent.

En cherchant à appliquer ce dosage aux colloïdes d'argent, j'ai constaté que ceux-ci entrent directement en réaction avec le cyanure de potassium, et qu'ils n'est pas nécessaire de les transformer au préalable en nitrate.

La réaction peut être exprimée, soit que l'on envisage *a priori* les micelles comme de l'argent ou comme un oxyde d'argent, par les équations :



Dans les deux cas, 1 atome d'argent entre en réaction avec 2 mol. de cyanure de potassium.

Voici la vérification expérimentale de la méthode :

50 cc. d'un hydrosol d'argent sont évaporés au bain-marie, le résidu est repris par 3 gouttes d'acide nitrique, desséché, dissous dans l'eau et titré cyanimétriquement : Teneur en Ag : 0 gr. 02150/00.

50 cc. du même hydrosol sont mélangés avec 10 cc. CyK 1/5 N, le liquide se décolore rapidement. L'excès de cyanure est déterminé par le nitrate d'argent 1/10 N ; il indique une teneur en argent de 0 gr. 0216 0/00, résultat égal, à 1/10000 près au précédent.

Sensibilisation de la méthode. — Si l'on pratique le dosage en se servant, pour verser la solution décime d'argent, d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, on utilisera pour terminer la réaction un nombre exact de dixièmes de centimètres cubes de liqueur titrée (défalcation faite de 1/10 de cc. nécessaire pour produire le trouble indicateur).

Un centimètre cube de la solution de NO_3Ag N/10 correspondant à 0 gr. 0108, et 1/10 de centimètre cube à 0 gr. 00108 Ag, si la quantité d'argent contenue dans la prise d'essai est un multiple entier de ce nombre, le volume de liqueur titrée employée permet de la déterminer exactement ; dans le cas contraire, on ne la connaîtra qu'à 1/10 de centimètre cube près, par excès, c'est-à-dire à 1 mgr. 08 ou 108/100 de milligramme.

Telle est la sensibilité de la méthode. Une burette donnant le 1/20 de centimètre cube doublera cette sensibilité et la portera à 54/100 de milligramme, soit approximativement 1/2 milligramme.

Lorsqu'il s'agit de doser des quantités assez importantes d'argent, cette erreur absolue par excès ne grève pas trop lourdement le résultat. Il n'en va pas de même lorsqu'on se trouve en présence de poids d'argent très petits, ce qui est le cas dans les hydrosols. Mais, dans ce cas encore, la méthode garde toute sa valeur, car il est possible d'en décupler la sensibilité.

En effet, en diluant les liqueurs sus-indiquées jusqu'au titre centi-normal, on obtient une solution d'azotate d'argent dont 1/20 de centimètre cube correspond à 54/1000 de milligr. de ce métal. Si le terme de la réaction peut être jugé à 1/20 de centimètre cube près, on déterminera le teneur en argent de la prise d'essai avec une erreur absolue de 1/20 de milligramme environ, par excès.

Toutefois, lorsqu'on essaie de faire le dosage avec les solutions centi-normales, on constate qu'il est impossible de juger du terme de la réaction par la formation de l'opalescence caractéristique d'iodure d'argent, car à cette dilution il faut plusieurs gouttes de solution de nitrate d'argent pour la rendre très nettement perceptible.

J'ai remédié à cet inconvénient par l'emploi d'un artifice qui donne à cette méthode de dosage une sensibilité et une exactitude très grandes.

L'iodure d'argent indicateur prend naissance, dans les conditions où l'on opère, à l'état colloïdal; on le rend très visible en mettant à profit la propriété des colloïdes de diffuser la lumière. A cet effet, on opère dans l'obscurité et en dirigeant un rayon lumineux à travers le vase où se fait la réaction. Dans ces conditions, le liquide, contenant des traces d'iodure d'argent, s'illumine sur le passage du rayon et présente le phénomène de Tyndall.

La sensibilité de ce phénomène est telle que l'opalescence produite dans 100 cc. d'eau contenant 2 cc. de NH^3 et 1 goutte d'iodure de potassium à 1/20, par 1/20 de centimètre cube d'une solution centi-normale de nitrate d'argent, est très nettement perceptible. La trace du rayon lumineux est marquée par une opalescence bleuâtre qui tranche franchement sur l'obscurité relative du liquide.

Pratiquement, on place dans un flacon taillé, à faces parallèles, bouchant à l'émeri, 50 ou 100 cc. de l'hydrosol d'argent à titrer, on y ajoute 10 cc. d'une solution cyanurée, ainsi composée :

CyK N/10.....	10 cc.
NH^3	20 cc.
KI à 1/10.....	1 cc.
H^2O	q. s. pour 100 cc.

dont on a préalablement déterminé le titre, par rapport à la solution centime de nitrate d'argent, en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales.

On agite. On pose le flacon au-dessous d'une burette à robinet divisée en 20^{èmes} de centimètres cubes, contenant la solution titrée de nitrate d'argent, et on dirige à travers le liquide un faisceau de lumière parallèle, après avoir fait l'obscurité dans la pièce. Le faisceau lumineux marque dans le mélange une trace à

peine perceptible où l'on voit les poussières dont il est toujours très difficile de priver les liquides. On verse alors avec précaution et goutte à goutte la liqueur N/100 d'azotate d'argent, et on agite après avoir bouché le flacon. Lorsque le terme de la réaction est atteint, 1/20 de centimètre cube de la liqueur d'argent détermine dans le faisceau lumineux l'apparition de l'opalescence bleutée. En retranchant du nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent utilisés, 1/20 de centimètre cube, qui représente le volume de cette solution employé à produire l'iodure d'argent, on a à 1/20 de centimètre cube près, par excès, le volume vrai entré en réaction. On en déduit donc à 54/1000 de milligramme près par excès la quantité d'argent existant dans la prise d'essai.

II. — SÉPARATION DES MICELLES ET DU LIQUIDE INTERMICELLAIRE

Si l'on suit la préparation des électro-hydrosols d'argent, en mesurant leur conductivité électrique, on s'aperçoit que celle-ci augmente graduellement à mesure que la teneur en argent s'élève et qu'elle finit par atteindre une valeur souvent assez élevée et de beaucoup supérieure à celle de l'eau employée.

La possibilité d'une conductivité propre des micelles ne suffit pas à expliquer ce fait et on doit mettre en ligne de compte les ions contenus dans le liquide intermicellaire. La présence d'ions a été démontrée dans les colloïdes obtenus par voie chimique (J. Duclaux, Malfitano)¹ ; quant aux colloïdes électriques, Billiter d'une part et Blake² de l'autre ont signalé l'augmentation de la conductivité de l'eau, au cours de la préparation des hydrosols de platine et d'argent par la pulvérisation électrique. Pour le dernier métal, Blake a émis l'hypothèse de la présence d'un oxyde d'argent dissous comme cause principale de l'accroissement de conductivité.

Dans une expérience préliminaire qui a servi de point de départ à ce travail, j'ai constaté :

1° Que la conductivité des électro-hydrosols d'argent croît avec la concentration en métal ;

1. J. Duclaux, *loc. cit.* — G. Malfitano, *loc. cit.*

2. J. Billiter, *Ber. d. deuts. chem. Ges.* (35), 1902. — J. Blacke, *Arm. J. cf Scien.* (16), 1903.

2° Que le liquide intermicellaire, obtenu par précipitation électrolytique des micelles, contient de l'argent ionisé.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés dans de l'eau distillée: K = $2,7 \cdot 10^{-6}$

I = 4 à 10 ampères E = 50 à 70 volts.

Conductivités K =	Argent total 0/00	Argent ionisé 0/00
11.10 ⁻⁶	0 gr. 0486	0 gr. 0027
15.10 ⁻⁶	0 gr. 0702	0 gr. 0081
16.210 ⁻⁶	0 gr. 0756	0 gr. 0132

On doit en conclure :

1° Qu'un hydrosol d'argent n'est pas simplement une suspension de grains d'argent dans l'eau et que l'on ne peut négliger la composition de ce colloïde dans l'examen de l'ensemble de ses propriétés;

2° Que l'étude de la composition chimique des colloïdes en général, et des hydrosols d'argent en particulier, exige, à côté de l'analyse globale, l'examen séparé des micelles et du liquide intermicellaire.

Jusqu'à quel point peut-on obtenir les deux éléments des colloïdes dans l'état même où ils se trouvent dans le système hétérogène que forme un hydrosol, c'est ce qu'il est impossible de dire actuellement.

La micelle séparée de son milieu perd au moins un des facteurs de son existence, sa charge électrique, elle ne peut plus être considérée alors que comme un agrégat complexe auquel on pourrait réserver le nom de granule colloïdal.

Quant au liquide intermicellaire, il peut à coup sûr beaucoup plus facilement être obtenu sans altération ou tout au moins, ainsi que nous le verrons par la suite, avec des modifications dont l'ordre de grandeur est tel qu'elles entrent dans le cadre des erreurs d'expérience.

Plusieurs moyens permettent de recueillir séparément les granules colloïdaux et le liquide intermicellaire. Si chacun d'eux conduit qualitativement au même résultat qui est un phénomène de changement d'état macroscopique, au point de vue quantitatif, ils ne sont pas indistinctement applicables.

Il y a donc lieu de les étudier tour à tour, dans leur technique et dans leurs résultats, pour déterminer quel est, pratiquement, celui auquel on doit donner la préférence.

La séparation des granules colloïdaux du liquide qui les baigne peut-être obtenue :

- 1° spontanément ;
- 2° par action mécanique :
 - a) centrifugation,
 - b) ultra-filtration ;
- 3° par action physique :
 - a) congélation ;
 - b) dissociation :
- 4° par action physico-chimique :
précipitation par les électrolytes ;
- 5° par actions mécanique et physico-chimique combinées

1° Séparation spontanée des granules.

Les hydrosols ont une tendance marquée à subir des transformations spontanées. Ceux qui, en présence des cristalloïdes, donnent des gels pecteux présentent souvent la même modification sous la seule influence du temps (silice colloïdale, hydrate de fer, acide vanadique, etc.).

Il paraît y avoir dans ces cas une sorte d'évolution vers un état statique, « les corps coagulant ne faisant peut-être que précipiter un phénomène imminent » (Graham).

Il est cependant difficile de dire si le phénomène est absolument spontané et si l'on ne doit pas faire entrer en ligne de compte l'action d'ions précipitants introduits dans l'hydrosol par le vase qui le renferme.

Lorsqu'on abandonne à eux-mêmes les électro-hydrosols d'argent dans des ballons de verre dur, soigneusement nettoyés, la précipitation spontanée des granules a lieu parfois, mais elle demande toujours beaucoup de temps, d'autant moins cependant que le colloïde est plus concentré.

Une partie des granules se fixe, par adsorption, sur les parois du vase qu'elle revêt d'une pellicule argentée, le reste tombe au fond en un dépôt peu adhérent, pulvérulent, facile à recueillir.

Si l'on envisage l'électro-hydrosol d'argent comme une simple

suspension de particules sphériques de métal dans l'eau et si l'on néglige l'action du mouvement brownien qui, en brassant les micelles, en retarde la chute, on peut évaluer la vitesse de chute de ces particules au moyen de la loi de Stokes.

En effet en appelant v cette vitesse et F la force qui sollicite les particules de rayon r et de densité d à tomber, dans un milieu de viscosité η et de densité δ , la valeur de la vitesse est donnée par la formule :

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r};$$

d'autre part :

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \delta) g;$$

d'où l'on tire :

$$v = \frac{2}{9} \frac{(d - \delta)}{\eta} \cdot gr^2$$

Dans le cas de l'argent suspendu dans l'eau, on a :

$$d - \delta = 9,47$$

$$\eta = 0,01$$

$$g = 980 \text{ cent. sec. :}$$

et si l'on considère un hydrosol dont les grains ont $10 \mu\mu = 10 \cdot 10^{-7}$ cent. de rayon on obtient en effectuant les calculs :

$$v = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ cent. sec.}$$

Le chemin parcouru en une heure par un granule sera donc :

$$L = 36 \cdot 10^2 \times 2,07 \cdot 10^{-7} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ cent.}$$

De sorte que pour se déposer sous la seule influence de la force F , une particule argentique de $10 \mu\mu$ de rayon, située dans un hydrosol à 10 cent. du fond du vase mettra $\frac{10}{7,4 \cdot 10^{-4}} = 1,35 \cdot 10^4$ heures (13.500 heures).

La très petite valeur de la vitesse de chute est un facteur de la stabilité des hydrosols, elle démontre en même temps qu'une cause autre que la chute libre doit intervenir dans la précipitation spontanée. Celle-ci dans tous les cas est excessivement lente, ce qui enlève au procédé toute valeur pratique.

Cependant j'ai obtenu par séparation spontanée, un certain

nombre d'échantillons de granules argentiques dont je donnerai plus loin l'analyse. Il ne s'agissait d'ailleurs pas d'hydrosols dont la préparation était défectueuse et qui avaient précipité au bout de quelques heures, comme cela arrive parfois, mais d'hydrosols qui ont mis de 6 mois à 1 an pour se débarrasser de leurs granules.

2° Séparation par action mécanique.

a) *Centrifugation*. La centrifugation est un moyen d'activer dans une mesure considérable le dépôt de particules colloïdales.

Certains auteurs — Calcar et Lobry de Bruyn, Dumansky — ont prétendu que la centrifugation est même capable de faire varier la concentration des solutions salines, et bien que ces expériences ne soient pas confirmées et aient été l'objet de quelques critiques, on peut en conclure à la possibilité, à *fortiori*, de séparer par ce moyen les granules colloïdaux dans les hydrosols, d'autant plus que l'accélération augmente dans de grandes proportions sous l'influence de la centrifugation.

En effet, la force centrifuge produite par la rotation autour d'un axe, d'une particule située à une distance R de cet axe et tournant avec une vitesse tangentielle V de n tours à la seconde, développe une accélération a, qui a pour expression :

$$a = \frac{V^2}{R}.$$

D'autre part on a :

$$V = 2 \pi R n;$$

d'où :

$$a = \frac{1}{R} (2 \pi R n)^2.$$

J'ai fait des expériences avec deux centrifugeurs tournant l'un à 4.000 tours, l'autre à 9.000 tours à la minute. Le premier avait un rayon de rotation moyen de 20 centimètres, le second de 10 centimètres. L'accélération qu'une particule colloïdale peut prendre, par centrifugation, au moyen de ces deux appareils, est respectivement :

$$a_1 = \frac{1}{20} \left(\frac{2 \pi \times 20 \times 4000}{60} \right)^2 = 3.484.800 \text{ cent. sec.};$$

$$a_2 = \frac{1}{10} \left(\frac{2 \pi \times 10 \times 9000}{60} \right)^2 = 9.000.000 \text{ cent. sec.}$$

L'accélération due à la pesanteur étant égale à 980 cent. sec. il en résulte que, du fait de la force centrifuge, cette accélération est devenue dans le premier cas 3.553 et dans le second cas 9.183 fois plus grande. Par suite, la vitesse de chute est augmentée dans les mêmes proportions.

Nous avons vu plus haut qu'une particule de 10 μ . de rayon, pour tomber d'une hauteur de 10 cent. sous la seule action de la pesanteur mettrait un temps que l'on peut théoriquement évaluer à 13.500 heures. La centrifugation à 9.000 tours augmente cette vitesse de 9.000 fois environ, la précipitation pourrait donc avoir lieu à peu près en 1 h. 1/2.

Cependant ce résultat n'est que théorique et la centrifugation de divers hydrosols d'argent pendant 30, 60 et 90 minutes, à 9.000 tours à la minute, m'a permis de constater qu'il existe au point de vue du dépôt des granules, entre les hydrosols, les mêmes différences à la centrifugation qu'à la précipitation spontanée.

Si parfois la totalité des granules se dépose, il arrive souvent — sans que j'aie pu en déterminer la cause avec précision — que le dépôt est seulement partiel. Dans certains cas une centrifugation de durée double ne modifie en aucune façon l'équilibre mécanique du système, atteint dans un premier temps. Le tableau ci-dessous reproduit quelques résultats :

Agt 0/00 avant la centrifugation	Temps de centrifugation	Agt 0/00 après centrifugation	Agt 0/00 précipité par électrolyte	Aspect du liquide séparé par centrifugation
0,041	30 min	gr. 0,036	gr. —	phén. Tyndall
0,063	30 —	0,058	—	—
	60 —	0,025	0,025	pption total phén. Tyndall
0,034	30 —	0,026	0,019	
	60 —	0,026	0,019	—
0,032	30 —	0,022	0,020	—
	60 —	0,022	0,020	—

Une fois, la séparation des granules a été complète après 60 minutes de centrifugation. Dans ce cas, le liquide surnageant le culot ne donnait pas le phénomène de Tyndall. Dans toutes les

autres expériences, au contraire, le phénomène de Tyndall était très net et l'ultra-microscope décelait la présence de particules colloïdales.

Tous les colloïdes du précédent tableau étaient des électrohydrosols; avec des hydrosols chimiques que j'étudierai plus loin, j'ai obtenu dans les mêmes conditions la séparation totale des granules.

En résumé, la séparation des granules colloïdaux des électrohydrosols d'argent par la centrifugation à 9.000 tours à la minute n'est le plus souvent que partielle. Elle ne peut pas servir à une analyse quantitative. Lorsqu'elle est totale, elle permet la récolte du liquide intermicellaire, et les granules forment au fond des tubes un enduit très adhérent qu'il est possible de recueillir sans pertes.

b) *Ultra-filtration*. — Il est possible de séparer mécaniquement les granules colloïdaux du liquide intermicellaire, en faisant traverser à celui-ci les pores d'un très petit diamètre, de différentes membranes colloïdales. On emploie à cet effet des sacs de collodion ou des disques de soie imprégnés de gélatine. Cette méthode, étudiée par Malfitano, J. Duclaux, Bechhold, est susceptible — dans le cas de l'argent — de fournir des indications qualitatives, mais ne permet pas la séparation et la récolte des éléments du colloïde pour une analyse chimique ultérieure. La filtration du liquide intermicellaire à travers les membranes des ultra-filtres n'a lieu que sous l'influence d'une différence de pression entre les deux faces de la membrane.

On peut au choix diminuer la pression à l'extérieur ou l'augmenter à l'intérieur. Dans le premier cas, on utilise un dispositif analogue à celui de la filtration sous pression réduite; dans le second cas, on augmente la pression dans un espace clos surmontant le filtre et contenant le liquide, au moyen d'une pompe à air, ou bien on utilise dans le même but une colonne du liquide à filtrer, en tube ouvert. C'est ce dernier moyen que j'ai employé, avec le dispositif suivant : un sac en collodion de 50 à 60 centimètres cubes de capacité est monté sur un tube de verre long de 60 à 70 centimètres, portant à l'extrémité où l'on doit fixer le sac un étranglement qui permet de faire une ligature solide, au cordonnet. Le tube, muni du sac, est fixé verticalement par un support à pince et le liquide de filtration est recueilli dans un vase placé au-dessous¹.

1. On prépare les sacs de collodion en versant dans un tube à essai de grandeur

Les hydrosols électriques d'argent filtrent bien à travers les sacs de collodion.

Toutefois, les granules se collent aux parois du sac et il est absolument impossible de les recueillir. En outre, l'ultra-filtration est toujours une opération longue et, eu égard à la faible concentration en argent des sols, il faudrait en filtrer une grande quantité pour obtenir les quelques centigrammes de précipité exigés pour une analyse. Le procédé est donc à rejeter pour la récolte des granules.

Il l'est également pour celle du liquide intermicellaire.

En effet, les expériences préalables n'ayant montré que le liquide intermicellaire séparé par précipitation électrolytique contient toujours de l'argent, j'ai dosé comparativement l'argent contenu dans le liquide intermicellaire des mêmes colloïdes, obtenu par ultra-filtration. La teneur a toujours été beaucoup plus faible que dans le premier cas.

LIQUIDE INTERMICELLAIRE

de précipitation
électrolytique.

d'ultra-filtration.

Ag 0/00

Ag 0/00

gr.

gr.

0,0162

0,0108

0,0103

0,0081

0,0082

0,0027

0,0162

0,0108

Dans l'ultra-filtration, la membrane de collodion — et il en serait de même avec toute autre membrane employée dans le même but — retient par absorption, et probablement aussi par combinaison chimique, une quantité d'oxyde d'argent variable avec

voulue, très propre et très sec, quelques centimètres cubes de collodion que l'on étale sur la paroi en faisant tourner le tube entre les doigts, autour de son axe. L'excès de collodion est rejeté lorsque l'épandage est jugé complet. On continue alors les mouvements de rotation du tube, de manière à avoir une pellicule d'épaisseur régulière qui, peu à peu, par évaporation de l'éther devient sèche et transparente. En instillant, au moyen d'une pissette, un peu d'eau distillée entre la pellicule du sac et les parois du tube, à l'extrémité ouverte de celui-ci, on détache très facilement le sac. En remplaçant le tube à essai par un ballon, on peut préparer par ce procédé des ballons de collodion de 2 à 3 litres de capacité.

Le sac ayant été lavé très longuement à l'eau distillée est prêt pour l'usage.

l'épaisseur des parois du sac et sa plus ou moins grande porosité.

Cette action de la paroi filtrante est mise en évidence par les expériences suivantes, faites avec des solutions d'oxyde d'argent et avec du liquide intermicellaire d'hydrosols d'argent, obtenu spontanément.

SOLUTIONS D'OXYDE D'ARGENT

Ag ² O 0/00	Ag ² O 0/00
Teneur initiale	après ultra-filtration
0 gr. 0323	0 gr. 0275
0 gr. 0786	0 gr. 0667
0 gr. 0526	0 gr. 0483

LIQUIDES INTERMICELLAIRES

Ag ² O 0/00	Ag ² O 0/00
Teneur initiale	après ultra-filtration
0 gr. 0796	0 gr. 0583
0 gr. 0485	0 gr. 0321
0 gr. 0373	0 gr. 0278

On pourrait croire que l'ultra-filtration appauvrit ces liquides en retenant des particules argentiques suspendues, mais ce n'est pas le cas, car il n'est pas besoin de l'ultra-filtration pour faire baisser le titre, le contact seul des solutions d'oxyde d'argent ou du liquide intermicellaire avec la membrane de collodion suffit.

SOLUTIONS D'OXYDE D'ARGENT

200 cc. en contact avec 1 gr. 50 de
membrane de collodion.

Ag ² O 0/00	Temps de	Ag ² O 0/00
Teneur initiale	contact	après contact
0 gr. 0786	2 h.	0 gr. 0724
0 gr. 0850	6 h.	0 gr. 0791
	24 h.	0 gr. 0751

LIQUIDE INTERMICELLAIRE

200 cc. en contact avec 2 gr. 20 de
membrane de collodion.

Ag ² O 0/00 Teneur initiale	Temps de contact	Ag ² O 0/00 après contact
0,0753	6 h.	0 gr. 0655
	24 h.	0 gr. 0630

Les diminutions de titre observées sont ici plus faibles que dans l'ultra-filtration, ce qui était à prévoir, la surface de contact étant beaucoup plus grande dans l'ultra-filtration que dans la simple immersion de la membrane de collodion dans les liquides en expérience. D'ailleurs, l'oxyde d'argent est fixé très facilement par toutes les matières filtrantes et le papier très pur le retient en quantité notable.

Voici par exemple les baisses successives du titre de solution d'oxyde d'argent et du liquide intermicellaire filtrées à travers du papier Berzélius n° 9, disques de 10 centimètres (volume filtré, 250 cc.).

SOLUTION D'OXYDE D'ARGENT

Ag ² O 0/00 Teneur initiale		Ag ² O 0/00 après filtration
0 gr. 0796	1 ^{re} filtration	0 gr. 0743
	2 ^e —	0 gr. 0678
	3 ^e —	0 gr. 0617

LIQUIDE INTERMICELLAIRE

Ag ² O 0/00 Teneur initiale		Ag ² O 0/00 après filtration
0 gr. 0795	1 ^{re} filtration	0 gr. 0753
	2 ^e —	0 gr. 0677
	3 ^e —	0 gr. 0598

Ces chiffres montrent qu'en retenant de l'argent, la filtration sur papier est capable de modifier la composition des électro-hydrosols, et que pour éviter cette cause d'erreur il est bon d'abandonner

simplement au repos ces colloïdes pour les séparer par décantation des particules grossières qu'ils peuvent contenir.

En résumé : 1° L'ultra-filtration ne permet pas de séparer quantitativement les deux éléments des hydrosols d'argent ;

2° Les granules se collant aux parois de la membrane filtrante, il est absolument impossible de les recueillir ;

3° Enfin l'altération que subit le liquide intermicellaire ne permet pas de tirer de sa teneur en argent, pas plus que de sa conductivité électrique, des conclusions sur la nature de l'équilibre ionique dans le colloïde.

3° Séparation par action physique.

a) *Congélation.* L'état colloïdal est modifié ou détruit par la congélation.

Ljubavin ¹ a montré que des hydrosols de silice exposés pendant deux jours à une température variant de -7° à -10° donnent, par le dégel, 96 0/0 environ de silice qui ne se redissout pas. Une solution de sulfure d'antimoine colloïdal, refroidie à -6° et dégelée donne, par filtration, un liquide incolore. Par contre, l'hydrate de fer colloïdal préparé par dialyse ne coagule pas dans tous les cas, même lorsque la température tombe à -19° . Il en va de même pour certains sels de fer et d'albumine, de constitution colloïdale (acétate, tartrate).

Parmi les colloïdes naturels, l'albumine, la gomme, ne sont pas modifiées par la congélation de leurs solutions. La séparation des éléments des colloïdes par la congélation est d'autant plus facile et plus complète que la teneur en électrolytes est plus faible.

Les hydrosols d'argent refroidis jusqu'à congélation donnent, lorsqu'on opère dans un tube à essais, un cylindre de glace, renfermant dans son centre un noyau plus ou moins irrégulier où sont en quelque sorte réfugiés les granules colloïdaux ; tout le pourtour est formé par de la glace limpide. Lorsque le bloc est dégelé, les granules se rassemblent au fond du tube en un dépôt qu'il est très facile de recueillir. Le liquide intermicellaire s'obtient par simple décantation. Qualitativement, la séparation des éléments des colloïdes par la congélation est donc pratiquement réalisable ; cependant en cherchant à l'appliquer à une étude quantitative, j'ai constaté tout d'abord qu'il y a lieu de prendre certaines précautions dans la

1. Ljubavin, *Jour. d. russ. phys. chem. Ges.* [21], 1889.

disposition de l'expérience, et ensuite qu'on est tenu à des réserves quant à l'utilisation des résultats. Je laisse ce dernier point pour une discussion ultérieure, je me borne à l'examen des conditions qui font varier les résultats de l'expérience.

Dans un essai préliminaire, j'avais placé dans des tubes de verre de dimensions inégales des volumes croissants d'un argent colloïdal et congelé le liquide. Après dégel du bloc de glace, les liquides séparés par décantation du dépôt très dense tombé au fond du tube donnèrent, au point de vue de la conductivité électrique, les résultats suivants :

I. ÉLECTRO-HYDROSOL D'ARGENT

Agt 0/00 = 0 gr. 0864 $K = 85,10^{-6}$

Volume congelé	Liquide intermicellaire
5 cc.	$K = 71.10^{-6}$
15 cc.	68.10^{-6}
25 cc.	65.10^{-6}
35 cc.	»
45 cc.	62.10^{-6}

II. ÉLECTRO-HYDROSOL D'ARGENT

Agt 0/00 = 0 gr. 053 $K = 23.10^{-6}$

Volume congelé	Liquide intermicellaire
5 cc.	$K = 21.10^{-3}$
10 cc.	15.10^{-6}
15 cc.	14.10^{-6}
20 cc.	$14,4.10^{-6}$
25 cc.	$12,9.10^{-6}$

Les liquides intermicellaires provenant du même électro-hydrosol d'argent présentaient donc une irrégularité de concentration attribuable à l'inégalité de durée d'exposition au froid nécessaire pour arriver à la congélation des volumes inégaux de l'hydrosol mis en expérience.

Pour vérifier cette hypothèse, on soumit à la congélation des volumes égaux de colloïde dans des tubes d'un même diamètre et répartis aussi également que possible dans le mélange réfrigérant, de façon à obtenir la congélation dans le même temps.

On voit, par l'examen du tableau suivant, que les liquides intermicellaires ainsi obtenus ont très approximativement la même conductivité pour un même colloïde.

Conductivité du colloïde	Conductivité du liquide intermicellaire			
	Tube n° 1	Tube n° 2	Tube n° 3	Tube n° 4
K. = 77.10^{-6}	63.10^{-6}	64.10^{-6}	63.10^{-6}	64.10^{-6}
= 68.10^{-6}	47.10^{-6}	44.10^{-6}	47.10^{-6}	47.10^{-6}
= 66.10^{-6}	48.10^{-6}	48.10^{-6}	48.10^{-6}	45.10^{-6}
= 44.10^{-6}	29.10^{-6}	29.10^{-6}	29.10^{-6}	32.10^{-6}

La composition du liquide intermicellaire d'un colloïde d'argent obtenu par congélation dépend donc des conditions physiques de la congélation et à ce titre la méthode se trouve entachée d'une cause d'erreur lui enlevant sa généralité.

b) *Dissociation*. — R. Zsigmondy ² a désigné sous le nom de « dissociation des solutions colloïdales » la séparation, en couches liquides des éléments d'un colloïde, produite par l'addition d'un excès d'éther à un mélange homogène d'hydrosol et d'alcool absolu.

Ainsi, par exemple :

25 cc. de sulfure d'arsenic colloïdal,

50 cc. d'alcool absolu,

25 cc. d'éther

forment un liquide limpide jaune clair.

1. Ce tube ne contenait que 100 cc. de colloïde, tandis que les autres en contenaient 200.

2. R. Zsigmondy, *Koll. Zeits.*, XIII, 165, 1913.

En ajoutant 50 cc. d'éther, il se sépare deux couches liquides de volume très inégal ; la couche inférieure aqueuse, jaune foncé, contient tous les granules de la solution colloïdale initiale, et son volume est de 2 c.c. 5. La couche supérieure est limpide et incolore.

Zsigmondy a étudié la « dissociation » avec différents hydrosols (sulfure d'arsenic, hydrate de fer, or, acide silicique, gélatine) ; ces colloïdes ne se comportent pas tous de la même façon et les recherches quantitatives de cet auteur ont eu surtout pour but de mettre les diverses manières dont les colloïdes réagissent en présence du mélange éthéro-alcoolique, au service de leur classification.

Lorsqu'on traite en somme un hydrosol par le mélange alcool-éther, on détermine par voie de partage entre les trois liquides une concentration du colloïde qui, dans beaucoup de cas, ne s'accompagne pas, immédiatement au moins, de coagulation.

Mais cela n'est pas la règle et avec les hydrosols métalliques, le plus souvent concentration et coagulation marchent de pair. Zsigmondy attire l'attention dans son mémoire, sur les précautions qu'il faut prendre pour obtenir — dans le sens qu'il indique — la dissociation des hydrosols d'or, c'est-à-dire la concentration sans changement de couleur ni coagulation.

Les électro-hydrosols d'argent ont à ce point de vue la même propriété que l'or et j'ai pu m'assurer qu'il est facile de dissocier jusqu'à l'extrême les éléments du système pour obtenir les granules et le liquide intergranulaire séparés. J'avais cru trouver dans cette technique un moyen d'obtenir, sans altération, à la fois les granules colloïdaux et le liquide intermicellaire, puisque la séparation avait lieu sans l'intervention d'électrolytes. L'expérience m'a montré que quantitativement, le phénomène est assez compliqué :

1° Le volume du liquide intermicellaire provenant de la « dissociation » d'un volume donné d'hydrosol dépend des quantités d'alcool et d'éther :

20 cc. hydrosol d'argent	}	liquide homogène, limpide.
30 cc. alcool absolu		
10 cc. éther		

On ajoute à ce mélange successivement :

40 cc. éther : séparation en 2 couches. La couche inférieure occupe 5 cc. 9.

50 cc. éther : la couche inférieure occupe 9 cc. 5.

50 cc. éther : la couche inférieure occupe 10 cc. 4.

50 cc. éther : la couche inférieure n'augmente plus.

La couche séparée est limpide et incolore ; les granules colloïdaux sont rassemblés à la surface de séparation des deux liquides où ils forment une pellicule très mince.

2° Le liquide séparé par dissociation ne représente pas le liquide intermicellaire. Il contient, en effet, de l'alcool et de l'éther, et de plus le dosage de l'argent par comparaison avec celui du liquide intermicellaire de précipitation électrolytique y marque un déficit important.

Dans l'expérience précédente, j'ai obtenu :

Liquide intermicellaire séparé

par précipitation électrolytique $\text{Ag} = 0 \text{ gr. } 0160 \text{ } 0/00$

Liquide séparé par dissociation

éthéro-alcoolique $\text{Ag} = 0 \text{ gr. } 0075 \text{ } 0/00$

La séparation des éléments de l'hydrosol d'argent par dissociation éthéro-alcoolique perturbe donc les rapports entre le liquide intermicellaire et les granules et la méthode n'est pas applicable à l'analyse.

4° Séparation par action physico-chimique.

Précipitation par les électrolytes.

Les hydrosols d'argent — colloïdes négatifs — sont précipités par les cations. La valeur précipitante augmentant avec la valence, il est avantageux d'employer comme électrolyte coagulant, un sel d'un métal bivalent, dont l'action, à concentration égale, est plus rapide que celle d'un métal monovalent.

En outre, il faut éviter les sels susceptibles de réagir chimiquement sur les granules ; tels que les chlorures, bromures, iodures, etc., etc. qui fournissent des précipités souillés par des quantités variables de chlorure, bromure, iodure d'argent. L'action chimique peut n'être pas négligeable, si la concentration du coagulant atteint une certaine valeur. On peut s'en assurer, par exemple, en précipitant un hydrosol d'argent au moyen de quantités différentes d'acide acétique. On voit la teneur en argent du liquide intermicellaire augmenter avec la concentration en acide :

ÉLECTRO-HYDROSOL D'ARGENT

titrant 0 gr. 082 d'Agt 0/00

1° Précipitation de 200 cc. par 5 gouttes d'acide acétique cristallisable.

Teneur en argent du liquide intermicellaire :

0 gr. 0240 0/00

2° Précipitation de 200 cc. par 10 gouttes d'acide acétique cristallisable.

Teneur en argent du liquide intermicellaire :

0 gr. 0297 0/00.

Ce dernier chiffre comporte donc une augmentation de 23 0/0 sur le précédent ; et l'excès d'argent est dû, dans ce cas, à la dissolution par l'acide acétique d'une partie de l'oxyde fixé sur les granules.

On a choisi comme sel précipitant le nitrate de baryum, à diverses concentrations. L'hydrosol des deux expériences précédentes, traité à la dose de 200 cc. par 5 gouttes de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ à 1/15 a fourni un liquide intermicellaire titrant 0 gr. 0240 d'argent, résultat qui concorde avec celui que donne l'acide acétique à faible concentration.

La précipitation des hydrosols d'argent par les électrolytes est, pratiquement, d'une exécution très simple. Les granules se déposent en un culot dense qu'il est facile de séparer du liquide surnageant et de recueillir sans pertes. A ne considérer que ce résultat matériel, la technique se place sur le même plan que la congélation, qui offre les mêmes avantages.

**5° Séparation par actions physico-chimique
et mécanique combinées.**

L'objection que l'on peut faire à la précipitation des granules colloïdaux d'argent par les électrolytes est d'introduire dans le colloïde un élément étranger capable de modifier par adsorption les rapports chimiques entre les deux éléments de l'hydrosol. Dans l'expérience précédente, la concentration du nitrate de baryum était approximativement $n/2400$.

J'ai cherché à réduire la concentration au minimum pour dimi-

nuer, dans la mesure du possible, la perturbation que cause le sel précipitant. Mais si la dilution du nitrate de baryum est trop grande, le dépôt des granules ne se fait que très lentement; même par filtration, ils ne sont pas séparables et la méthode perd le caractère net et tranché qu'elle a avec les concentrations plus élevées. On évite très simplement cet inconvénient en combinant la centrifugation avec l'action des électrolytes à doses faibles. On obtient ainsi, très rapidement, une précipitation totale des granules colloïdaux et un liquide intermicellaire absolument limpide, optiquement vide, et qui se prête parfaitement à l'analyse.

Pour rechercher jusqu'à quel point la concentration finale en électrolyte précipitant fait varier — dans la région des concentrations très faibles — la teneur en argent du liquide intermicellaire, j'ai fait une série de précipitations de trois électro-hydrosols d'argent, au moyen d'une solution $\frac{n}{50}$ de nitrate de baryum, employée à doses décroissantes. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Hydrosol		$(\text{NO}^3)^2 \text{Ba}$ $\frac{n}{50}$	H ² O	Concentration du mélange en $(\text{NO}^3)^2 \text{Ba}$	Ag 0/00 dans L. I
I	195 cc.	5 cc.	0	$\frac{n}{000}$	gr. 0,0170
	195 cc.	2 cc.	3 cc.	$\frac{n}{5000}$	0,0165
	195 cc.	1 cc.	4 cc.	$\frac{n}{10000}$	0,0170
	195 cc.	0 cc.5	4 cc.5	$\frac{n}{20000}$	0,0260
II	190 cc.	10 cc.	0	$\frac{n}{1000}$	gr. 0,0125
	190 cc.	5 cc.	5 cc.	$\frac{n}{2000}$	0,0130
	190 cc.	2 cc.	8 cc.	$\frac{n}{5000}$	0,0130
	190 cc.	1 cc.	9 cc.	$\frac{n}{10000}$	0,0130
III	195 cc.	5 cc.	0	$\frac{n}{2000}$	0,008
	195 cc.	2 cc.	3 cc.	$\frac{n}{5000}$	0,008
	195 cc.	1 cc.	4 cc.	$\frac{n}{10000}$	0,009

Des chiffres qui précèdent on peut conclure que le nitrate de baryum, dans une étendue de concentrations allant de $n/10000$ à $n/1000$ ne fait pas varier la composition du liquide intermicellaire des hydrosols d'argent.

Il est arrivé deux fois (dernières précipitations de I et de III) que la concentration en nitrate de baryum n'a pas été suffisante pour que le dépôt des granules fût complet. L'aspect opalescent du liquide ne laissait à première vue aucun doute à ce sujet et le dosage de l'argent indiqua une teneur supérieure à celle du liquide intermicellaire optiquement vide.

Les granules centrifugés forment au fond du tube un culot assez adhérent pour qu'on puisse décanter le liquide surnageant sans les entraîner, mais que l'on détache intégralement en s'aidant d'un petit pinceau de blaireau, et que l'on peut par suite isoler sans pertes.

Avantages et inconvénients de chacune des méthodes de séparation des éléments de l'hydrosol. — 1° La précipitation spontanée a l'avantage de se produire sous l'influence de causes d'ordre de grandeur infiniment petit, et elle serait utilisable si la longueur de l'expérience ne lui enlevait toute valeur pratique.

2° La centrifugation ne conduit pas toujours au but visé, bien que, théoriquement, en augmentant soit la durée de centrifugation, soit la vitesse de rotation, on doive toujours arriver à faire déposer les granules. Mais pratiquement, comme les exemples cités plus haut le prouvent, la méthode est infidèle.

3° L'ultra-filtration ne possède, dans le cas où on veut l'appliquer à la séparation qualitative des deux éléments des hydrosols argentiques, que des inconvénients, c'est une méthode à rejeter.

4° La congélation si on ne l'étudie qu'en soi, et sans la comparer à une autre méthode, semble ne présenter que des avantages, puisqu'elle ne nécessite pas l'intervention d'un agent chimique et que la séparation et la récolte des granules et du liquide intermicellaire se font dans des conditions tout à fait pratiques. Elle est cependant entachée d'une erreur qui sera discutée plus loin.

5° La « dissociation » exige l'emploi de grandes quantités d'alcool absolu et d'éther ; elle ne fournit pas un liquide intermicellaire normal et ne se prête pas à la séparation des granules.

6° La précipitation par les électrolytes, surtout à faible concentration, et avec l'aide de la centrifugation, présente tous les avantages pratiques de la congélation, et la confrontation des résultats quantitatifs fournis, avec un même hydrosol, par les deux méthodes, permet seule de décider en faveur de l'une ou de l'autre.

Comparaison des résultats obtenus par congélation et par précipitation électrolytique. — En dosant comparativement l'argent du liquide intermicellaire des mêmes hydrosols, préparé par congélation et par précipitation électrolytique, on constate que dans le second cas les résultats sont régulièrement plus élevés que dans le premier.

L'examen du tableau suivant en fournit une preuve :

Echantillon du colloïde N°	Teneur en Ag pour 1000 du liquide intermicellaire obtenu	
	par congélation	par précipitation
	gr.	gr.
1	0,0162	0,0210
2	0,0210	0,0270
3	0,0540	0,0756
4	0,0480	0,0700
5	0,0108	0,0162
6	0,0108	0,0324
7	0,0290	0,0540
8	0,0216	0,0378

Cette différence est due à une adsorption. On sait, en effet, que les granules colloïdaux en général ont la propriété de fixer par adsorption les électrolytes.

La présence d'argent ionisé dans le liquide intermicellaire des électro-hydrosols entraîne donc la fixation d'une quantité variable de ces ions par les micelles.

Or, l'adsorption est d'autant plus élevée que la température est plus basse. Dans la congélation de l'hydrosol, cette circonstance se présente pendant un temps suffisant pour qu'il en résulte un enrichissement en argent des granules. On peut donc en conclure que le liquide intermicellaire obtenu par congélation

ne représente pas cet élément du colloïde tel qu'il existe dans l'hydrosol à la température ordinaire ou à la température à laquelle il s'est formé ¹.

A ce titre, la séparation par congélation n'est pas quantitativement applicable.

Le choix des méthodes de séparation des micelles se trouve donc, dans ces conditions, limité à la précipitation électrolytique combinée à la centrifugation et c'est à l'aide de cette méthode que sont obtenus les résultats rapportés dans la suite de ce travail.

Si l'on voulait cependant pousser la critique assez loin, on pourrait se demander si le liquide intermicellaire de précipitation électrolytique représente, au point de vue de sa composition, ce liquide tel qu'il se trouve en état d'équilibre dans l'hydrosol? S'il n'est pas possible de répondre affirmativement, on peut cependant supposer que la perturbation déterminée par l'électrolyte, à la concentration infiniment faible où il est introduit dans le colloïde, n'est pas d'un ordre de grandeur supérieur à celui des erreurs d'expériences.

Si le mécanisme de la coagulation des colloïdes par les électrolytes comportait, dans le cas actuel, la libération par le sel précipitant d'une partie des ions fixés par les granules, il devrait, semble-t-il, exister des différences sensibles dans la précipitation qui se produit par exemple avec une concentration $n/2000$ de nitrate de baryum, et celle qui a lieu avec la concentration $n/10000$, 5 fois plus faibles. Or, les expériences rapportées page 68 montrent que la composition du liquide intermicellaire ne varie pas, par rapport à l'une de ces concentrations lorsque l'autre est atteinte.

On est donc fondé à admettre que le liquide ainsi obtenu représente aussi exactement que possible le milieu intergranulaire de l'hydrosol.

1. Le liquide intermicellaire et la solution d'oxyde d'argent ne subissent, par congélation, dégel et retour à la température ordinaire, aucune variation dans la teneur en argent dissous.

CHAPITRE III

COMPOSITION CHIMIQUE

DES ELECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

COMPOSITION GLOBALE

Qu'ils soient préparés par l'arc du courant continu, du courant alternatif ou par la décharge de haute fréquence, les électro-hydrosols d'argent ont des propriétés physiques tout à fait comparables.

Ce sont des liquides colorés dont l'aspect est différent, suivant qu'on les examine à la lumière réfléchie ou à la lumière transmise.

Par réflexion ils sont troubles, leur couleur passe par degrés du gris métallique au noir.

Par transparence et sous une petite épaisseur, ils sont limpides et présentent une gamme de couleurs extrêmement variée.

Bien qu'il soit difficile de les classer par rapport à cette propriété, on peut cependant indiquer une échelle qui commence par les nuances des hydrosols les moins stables, et qui finit aux plus stables. C'est ainsi que l'on peut préparer des électro-hydrosols gris, gris violacé, violet pâle, violet rosé, rose jaune, jaune pâle, jaune brun, jaune verdâtre, vert olive, vert brun, brun verdâtre, brun jaune, brun rouge.

La couleur est physiquement liée à la grosseur des micelles qui, à son tour, doit être fonction de la composition du liquide intermicellaire. La concentration métallique n'intervient que secondairement, dans la mesure où elle influe sur le liquide intermicellaire.

Les hydrosols d'argent préparés par réaction chimique offrent également des couleurs très diverses. Carey-Lea¹ a décrit toute une série de formes d'argent allotropique que l'on sait aujourd'hui être de l'argent colloïdal, dont les nuances, suivant les cas, allaient

1. Carey-Lea, *Sill. Am. J.* (36), 237, 1889; (41), 279, 1891; (42), 317, 1891.

du bleu franc au brun rouge en passant par des teintes intermédiaires, bleu, lilas-violet, jaune doré, jaune brun, brun, etc.

Kohlschütter¹, en réduisant la solution aqueuse d'oxyde d'argent par l'hydrogène, a lui aussi observé une grande diversité de couleur des colloïdes formés.

La conductivité électrique des électro-hydrosols croît toujours avec la concentration en métal; elle peut atteindre plus du décuple de la conductivité de l'eau employée à la préparation, le colloïde restant stable.

Quant à leur composition chimique, lorsqu'ils sont formés dans l'eau distillée pure, elle permet de les caractériser quelle qu'en soit l'origine comme des suspensions de micelles argentiques dans un milieu contenant de l'argent dissous.

C'est ce qui ressort de l'analyse d'un certain nombre d'hydrosols d'argent préparés dans l'eau pure par pulvérisation électrique. Les trois tableaux suivants résument les résultats de ces analyses. La teneur en argent est exprimée en métal, bien que, on le verra par la suite, ce corps à l'état pur n'existe jamais dans les électro-hydrosols.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

*préparés dans l'eau distillée de conductivité $K_{25} = 2,7 \cdot 10^{-6}$
par l'arc du courant continu.*

I = de 2 à 10 ampères. E = de 50 à 70 volts.

Le temps d'action de l'arc croît du n° 1 au n° 8.

	Couleurs	Conductivités K. 10^{-6}	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
			gr.	gr.	
1	brun foncé	7.7	0,0486	0,0075	15.43
2	brun rouge	15	0,0108	0,0120	11.11
3	brun rouge	18	0,0118	"	"
4	vert olive foncé	31	0,0800	0,0160	13.56
5	—	34	0,0810	0,0180	22.50
6	—	35	0,0810	0,0210	25.90
7	vert olive clair	36	0,0820	0,0240	30
8	—	37	0,0820	0,0270	32.90

1. Kohlschütter, *Zeit. f. Elektrochem.* (14), 49, 1908.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

*préparés dans l'eau distillée de conductivité $K_{25} = 3,3 \cdot 10^{-6}$
par l'arc du courant alternatif.*

$I = 4$ à 10 ampères. $E = 110$ volts (42 périodes).

Le temps d'action de l'arc croît du n° 1 au n° 7.

N°	Couleurs	Conductivités K. 10^6	Agt 0/00	Agd 0/00	$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
1	brun	11.	gr. 0,0756	gr. 0,0105	13.8
2	brun verdâtre	13.7	0,0460	0,0110	23.9
3	—	16.	0,0594	0,0146	24.5
4	grisâtre	19.	0,0644	0,0162	25.1
5	grisâtre	21.6	0,0520	0,0150	27.6
6	vert sale	23.6	0,0660	0,0210	31.8
7	vert olive foncé	32.4	0,0850	0,0280	32.9

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

*préparés dans de l'eau distillée de conductivité $K_{25} = 3,7 \cdot 10^{-6}$
par la décharge de haute fréquence.*

Intensité du courant primaire 2 amp. $E = 110$ volts.

Durée de l'éclatement	Couleurs	Conductivités K. 10^6	Agt 0/00	Agd 0/00	$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
5 min.	jaune brun clair	6.5	gr. 0,0110	gr. 0,006	54.5
10 —	gris clair	7.4	0,0140	0,007	50
15 —	gris violacé	8.4	0,0200	0,009	45
20 —	vert feuille morte	9.6	0,0310	0,011	35
25 —	vert brun	13.7	0,0360	0,013	33

Les conclusions que l'on peut tirer de ces résultats expérimentaux sont les unes communes aux trois sortes de colloïdes étudiés, les autres particulières à chacun d'eux :

1° Les électro-hydrosols d'argent préparés dans l'eau pure ont par transparence une couleur d'autant plus brune qu'ils con-

tiennent moins de métal. Lorsque la teneur en métal augmente, la couleur tend à virer au vert plus ou moins foncé.

2° La conductivité électrique augmente avec la teneur en argent total, -Agt- mais la relation entre la teneur en argent et la conductivité devient plus frappante si au lieu de considérer la totalité du colloïde on envisage seulement le liquide intermicellaire séparé des granules. On voit alors que, dans les trois sortes de colloïdes, la conductivité croît à peu près parallèlement à la teneur en argent dissous -Agd-.

Dans les électro-hydrosols de haute fréquence, les deux grandeurs sont proportionnelles.

3° Si l'on évalue la teneur pour 100 de l'argent total en argent dissous, exprimée par le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ on obtient un nombre qui mesure la pureté de l'hydrosol.

Tandis que dans les colloïdes préparés au moyen de l'arc du courant continu et du courant alternatif, le rapport croît avec la teneur en argent, dans les colloïdes de haute fréquence, il décroît au contraire, à mesure que la quantité totale d'argent augmente.

Chacun de ces faits peut s'expliquer par la discussion du mécanisme de la formation des électro-hydrosols.

Le rôle de l'étincelle électrique dans la pulvérisation des métaux consiste à leur arracher mécaniquement des particules très ténues. Cependant, la température élevée de l'arc intervenant, les fragments de métal sont détachés d'une surface en fusion et restent un temps très court à l'état de vapeur puis à l'état liquide ; il se produit une sorte de distillation du métal. L'action calorifique de l'arc dans la formation des électro-hydrosols se vérifie par la fusion et la soudure des électrodes souvent observées au cours de la préparation ; par la forme sphérique des morceaux grossiers d'argent qui se séparent lorsque l'intensité du courant dépasse une certaine limite, forme qui décèle un état liquide antérieur ; par l'apparition à la surface du liquide, où elles glissent rapidement, entourées d'une couche d'eau caléfiée, de petites sphères incandescentes projetées violemment des électrodes lorsque l'arc éclate en partie à l'air. Mais en même temps l'arc est parcouru par des ions métalliques qui représentent les particules les plus ténues et dont nous verrons ultérieurement le rôle dans la formation des micelles.

Comme facteurs accessoires de l'action mécanique de la décharge électrique, on doit en outre envisager l'électrolyse et la dissociation de l'eau. La part de l'électrolyse est évidente avec le courant continu. Malgré la pureté de l'eau, elle est toujours sensible. Elle se manifeste d'ailleurs très nettement à première vue par la coloration noire que prend l'anode d'argent en se recouvrant rapidement, au contact de l'oxygène dégagé, d'une couche d'oxyde. Avec le courant alternatif, l'électrolyse est beaucoup moins importante, cependant les deux électrodes noircissent simultanément en se patinant aussi d'une légère couche d'oxyde.

Dans la haute fréquence, l'électrolyse est réduite au minimum ; cependant, là encore, le noircissement des électrodes, introduites brillantes dans l'eau, est visible, il est exactement limité — comme dans les deux cas précédents — à la partie plongeant dans le liquide, à l'exclusivité, bien entendu, des surfaces entre lesquelles jaillit l'arc.

La haute température de l'arc agit dans le même sens que l'électrolyse en fournissant, aux dépens de l'eau, de l'oxygène naissant par dissociation. La dissociation peut d'ailleurs être activée par l'argent ; Regnault a en effet montré que la vapeur d'eau se dissocie en présence de ce métal fondu, à une température relativement basse.

On peut donc supposer qu'il se produit au sein de l'eau, autour de chaque petite particule d'argent fondu détachée de l'électrode par l'étincelle électrique, une zone de dissociation partielle et que l'argent fixe l'oxygène, par combinaison, car le refroidissement suivant de très près la réaction thermique qui dégage l'oxygène, l'oxyde formé échappe à la décomposition par la chaleur. D'ailleurs, sans préjudice de la charge électrique que portent les particules au moment de leur formation, et qui peut favoriser la synthèse de l'oxyde, le faible diamètre de ces particules a pour conséquence la mise en jeu, dans leur voisinage, de forces capillaires qui sont bien capables de donner au phénomène une allure qu'il n'aurait pas si des quantités importantes d'argent solide et d'oxygène, et non pas du métal très divisée et volatilisé, se trouvaient en présence dans le même milieu.

En résumé, à côté de l'action purement mécanique et calorifique de l'arc électrique vient se ranger une action chimique résultant de la mise en liberté d'oxygène par électrolyse et par dissociation,

aboutissant à la formation d'oxyde d'argent expérimentalement constatée.

Quant à l'hydrogène produit simultanément, son sort ne peut pas être suivi sans de grandes difficultés dans une réaction où il n'entre vraisemblablement qu'à titre de corps occlus et à doses infinitésimales.

L'oxyde d'argent qui résulte de cette réaction se dissout dans l'eau et il joue, dans le liquide intermicellaire où on le retrouve sous la forme *d'argent dissous*, le rôle d'un électrolyte, pouvant se fixer sur les micelles. C'est à ce corps que sont dues, suivant qu'il existe en plus ou moins grande quantité, les diverses colorations des électro-hydrosols d'argent. Les électro-hydrosols d'argent préparés par le courant continu et alternatif virent au vert lorsqu'on les additionne d'un électrolyte, avant même que la quantité nécessaire pour agglomérer les micelles et les précipiter ait été atteinte. L'oxyde d'Ag formé en même temps que les granules colloïdaux peut remplir vis-à-vis de ceux-là le rôle d'un électrolyte coagulant; lorsque sa concentration dans le colloïde s'élève à un certain taux, il provoque un grossissement des grains se traduisant par un changement de coloration. Si la concentration augmente, la précipitation se produit. Les hydrosols sont d'autant plus stables qu'ils sont moins verts.

La pulvérisation de l'argent par l'arc continu et par l'arc alternatif est un moyen en quelque sorte brutal. Dès que l'intensité dépasse 5 ampères, la production des granules colloïdaux s'accompagne de la séparation de fragments d'argent, plus ou moins grossiers, dont j'ai parlé. On peut admettre que les granules colloïdaux eux-mêmes doivent être formés, dès le principe, par des amas relativement volumineux qui offrent à l'oxydation une certaine résistance. Il en résulte que pour une action de courte durée de l'arc électrique, la quantité d'argent dissous est faible et le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ petit. L'intensité et la tension du courant restant constantes, si l'on prolonge la durée d'action de l'arc, le liquide intermicellaire devenant plus conducteur, l'électrolyse est plus intense, la quantité d'argent oxydé augmente et le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ augmente avec elle.

Les choses se passent tout autrement avec la décharge de haute

fréquence. La pulvérisation est beaucoup moins brutale, elle a lieu presque sans déchets ; à peine trouve-t-on au fond du vase une trace d'argent en poudre excessivement fine. L'électrolyse est réduite au minimum et la dissociation de l'eau doit prendre la première place. Dès les premiers instants du jaillissement de l'arc les particules métalliques détachées sous la forme d'ions sont abondantes, elles sont éminemment oxydables, ce qui explique la grandeur du rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ au début de l'opération.

Puis l'oxyde d'argent, agissant comme électrolyte coagulant, grossit les micelles, ainsi que le changement de couleur qui survient alors l'indique. A partir de ce moment la quantité d'argent dissous continue à augmenter en valeur absolue. Cependant que le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ diminue, car une plus grande quantité d'argent pulvérisé échappe à l'oxydation, les particules d'argent détachées des électrodes augmentant vraisemblablement de grosseur à mesure que la durée de pulvérisation devient plus grande, et que la composition chimique du liquide intermicellaire, l'éloigne de plus en plus de l'eau pure.

Si la même condition se rencontre dans la formation des électro-hydrosols par les courants continu et alternatif, elle est compensée par une activité plus grande de l'électrolyse, grâce à quoi la quantité d'argent dissous continue à croître.

FACTEURS QUI FONT VARIER

LA COMPOSITION DES ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

Les facteurs qui sont susceptibles de faire varier la composition des électro-hydrosols d'argent, au cours de leur préparation, sont de deux ordres.

Les uns dépendent de la forme du courant, de son intensité, de la durée de l'expérience et de la température. Les autres sont liés à la pureté de l'eau et à la présence, pendant la formation du colloïde, d'ions OH.

Influence de la forme du courant. — Il résulte des analyses mentionnées plus haut, que la forme du courant intervient surtout

dans la valeur du rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$. A cet égard on a déjà vu que l'action de la décharge oscillatoire se distingue nettement de celle des courants continu et alternatif. C'est un point sur lequel il n'y a pas lieu de revenir.

Influence de l'intensité du courant. — La quantité totale d'argent pulvérisé dans un temps donné croît avec l'intensité, quelle que soit la forme du courant. La durée de la pulvérisation restant constante, le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ croît également, de sorte que l'hydrosol est d'autant moins pur, c'est-à-dire s'éloigne davantage de la constitution idéale micelles-eau pure, que l'intensité est plus élevée.

Il en résulte qu'un hydrosol d'argent ne sera obtenu — dans l'eau pure — à un degré suffisant de pureté, que lorsqu'on emploiera pour sa préparation un courant de faible ampérage.

Voici, par exemple, la composition de quelques hydrosols préparés par le courant continu et le courant alternatif avec des intensités croissantes, le temps de l'expérience étant constant (3 minutes).

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT
préparés par l'arc du courant continu.

Intensité	Couleur	Agt 0/00	Agd 0/00	$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
		gr.	gr.	
4 amp.	rouge brun	0,0486	0,0027	5,5
6 —	brun	0,0756	0,0081	10,7
8 —	brun vert	0,0594	0,0135	22
10 —	feuille morte	0,0792	0,0162	23
15 —	vert olive foncé	0,0918	0,0245	24,6

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT
préparés par l'arc du courant alternatif.

Intensité	Couleur	Agt 0/00	Agd 0/00	$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
		gr.	gr.	
10 amp.	brun verdâtre	0,046	0,011	25,9
20 —	gris	0,052	0,015	27,6
30 —	vert olive clair	0,066	0,021	31,8
40 —	vert olive foncé	0,085	0,028	32,9

Influence de la durée de l'expérience. — Toutes choses étant égales, la quantité totale d'argent pulvérisé à l'état colloïdal global (micelles + argent dissous) varie avec la durée d'action de l'arc électrique. Cette variation n'a pu être suivie qu'avec le courant continu et la décharge oscillatoires qui, dans les conditions où je me suis placé, m'ont seules permis de former un arc assez constant pour que l'on puisse faire intervenir le temps comme facteur dans l'opération.

Avec le courant continu, dans les premières minutes la quantité d'argent croît beaucoup, elle arrive rapidement à un maximum, puis elle décroît ensuite assez vite jusqu'au moment où le colloïde coagule, l'argent dissous précipitant les granules. L'arc électrique à partir de ce moment n'augmente plus la quantité de métal répandu dans l'eau à l'état de micelles, celles-ci étant coagulées à mesure de leur formation. Par conséquent un électro-hydrosol ne peut pas être infiniment concentré par une action très prolongée de l'arc électrique sur le métal, car la pulvérisation colloïdale est limitée pour la raison précitée. Pour se faire une idée de la marche du phénomène, il faut pulvériser l'argent pendant des temps égaux, dans des volumes égaux d'eau distillée, en maintenant l'étincelle aussi régulière que possible.

On détermine ensuite par le titrage de l'hydrosol — et non par pesée des électrodes — le poids du métal transformé en colloïde global (micelles + argent dissous).

Voici par exemple une expérience faite avec le courant continu.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par le courant continu.

I = 5 ampères

E = 110 volts

H²O. K = 3.10⁻⁶ (100 cc.).

Temps	Ag ^t 0/00
1 minute	0 gr. 069
2 —	0 142
5 —	0 112
10 —	0 076
45 —	0 037
20 —	l'hydrosol est précipité.

Avec la décharge de haute fréquence la pulvérisation de l'argent s'effectue beaucoup plus lentement qu'avec l'arc du courant continu. A durées d'éclatement égales, la teneur en argent est donc plus faible dans les hydrosols de haute fréquence que dans ceux du courant continu.

D'autre part, la valeur du rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ diminuant à mesure que la concentration en métal s'élève, il en résulte que la coagulation par action de l'argent dissous sur les micelles ne se produit que tardivement lorsque les particules ont atteint une grosseur les rendant très sensibles à l'action des électrolytes, et que le colloïde est arrivé à ce que l'on pourrait appeler sa limite de saturation.

Comme je l'ai déjà indiqué, la décharge oscillatoire est un moyen délicat pour préparer les électro-hydrosols d'argent. Les phénomènes de la formation du colloïde se produisent lentement et sont à cause de cela faciles à observer. Cette propriété apparaît en particulier dans l'influence de la durée de jaillissement de l'arc sur la quantité totale d'argent pulvérisé.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par la décharge oscillatoire.

I eff. = 2 amp. 5

E = 110 volts

H²O. K = 3.10⁻⁶ (100 cc.).

Temps	Agt 0/00
5 minutes	0 gr. 011
10 —	0 014
15 —	0 020
20 —	9 031
25 —	0 036

Le rapprochement de ces chiffres de ceux du tableau précédent fait ressortir, en même temps que l'influence de la durée d'éclatement de l'arc sur la quantité d'argent d'argent pulvérisé, la part

qui revient à la forme du courant. L'arc du courant continu, pulvérisé à 5 amp. d'intensité, en 1 minute, environ 2 fois plus d'argent que l'étincelle de haute fréquence dans un temps 20 fois plus long et avec une intensité seulement deux fois plus petite. La forme du courant intervient donc en agissant à la fois sur la composition de l'hydrosol c'est-à-dire sur le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ et sur la quantité totale d'argent pulvérisé dans des temps égaux.

Influence de la température. — On admet en général qu'il faut refroidir l'eau dans laquelle on pulvérisé les métaux par l'arc électrique si l'on veut réussir la préparation du colloïde.

L'élévation de température peut être en effet un obstacle à la formation des micelles, mais j'ai constaté que cela n'arrive que dans le cas où l'eau n'est pas suffisamment pure. Avec une eau dont la conductivité est voisine de 2 ou $3 \cdot 10^{-6}$ le colloïde se forme même à l'ébullition.

Toutefois la température n'est pas sans avoir une influence sur la composition de l'hydrosol obtenu. Il suffit pour s'en convaincre de doser la quantité d'argent total et dissous dans des colloïdes pour lesquels on a employé la même quantité d'eau, la même forme d'énergie et la même intensité, des temps égaux de pulvérisation et où la température seule a différé. Les résultats d'un tel examen sont réunis dans le tableau suivant.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par le courant continu.

I = 5 ampères.

E = 110 volts.

H²O. K = $2,1 \cdot 10^{-6}$ (150 cc.).

Temps de pulvérisation, 3 min.

Températures	Couleur	Agt 0/00	Agd 0/00	$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
5°-10°	vert feuille morte	gr. 0,038	gr. 0,012	31,3
25°-30°	brun verdâtre	0,056	0,031	55,3
50°-60°	brun verdâtre	0,067	0,039	58,2
85°-90°	vert	0,042	0,025	61,9

Les chiffres ci-dessus montrent que l'élévation de température agit exactement comme l'élévation d'intensité, la température restant constante. La valeur du rapport $100 \frac{Agd}{Agt}$ augmente de 5°-10° à 85°-90° et le colloïde devient de moins en moins pur, sans que sa stabilité diminue sensiblement.

Influence de la pureté de l'eau. — La pureté de l'eau agit surtout sur la stabilité du colloïde. Elle est à ce point de vue de première importance. Mais les caractéristiques du courant restant constantes, elle a peu d'influence sur la composition chimique elle-même. En effet, c'est l'eau qui participe à la formation de l'oxyde d'argent restant en solution dans le liquide intermicellaire et les impuretés minérales qu'elle renferme — surtout l'acide carbonique — n'interviennent que comme précipitants.

Elles sont par conséquent capables de hâter la précipitation dite spontanée, du colloïde ou bien même d'empêcher sa formation.

Influence de la présence des ions OH. — Bredig recommande d'additionner d'une petite quantité de soude l'eau dans laquelle on veut préparer un colloïde métallique par l'arc électrique, pour faciliter la pulvérisation du métal. Il est, en effet, impossible d'obtenir par l'arc certains colloïdes métalliques — l'or et le platine, par exemple — si l'on ne se conforme pas à cette indication. L'argent colloïdal, il est vrai, peut être préparé avec l'eau pure, mais la stabilité de l'hydrosol est augmentée dans une très grande mesure par la présence de traces de soude, en même temps que la pulvérisation du métal devient plus rapide et plus facile que dans l'eau pure. La soude à faible concentration introduit l'ion OH, stabilisateur en ce sens qu'il renforce la charge électrique des micelles par l'apport d'une charge ionique. De plus la modification du milieu intermicellaire qui résulte de sa présence est le plus important des facteurs qui puissent faire varier la composition chimique de l'argent colloïdal en intervenant au moment même de sa formation.

En effet, l'analyse montre que l'addition de quantités modérées de soude a pour conséquence de diminuer la valeur du rapport $100 \frac{Agd}{Agt}$ et même de le réduire à zéro, dans certaines conditions de concentration en alcali et de durée de pulvérisation. Dans ces cas le liquide intermicellaire ne contient pas d'argent dissous.

Pour mettre cette action en évidence, on a ajouté à l'eau pure des quantités exactement déterminées de solutions de soude très pures, préparées avec le sodium et titrées au moment de l'emploi.

Les quantités de soude ont été évaluées soit en poids, soit en concentrations moléculaires. Les hydrosols formés dans ces conditions ont présenté les compositions suivantes :

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par le courant continu en présence de NaOH.

I = 5 à 10 ampères. E = 110 volts.

NaOH 0/00	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
	gr.	gr.	
0 gr. 0083	0,0915	0,0161	10,8
0 gr. 0167	0,0100	0	0
0 gr. 0234	0,1458	0	0
0 gr. 0468	0,1458	0	0
0	gr.	gr.	
	0,124	0,0351	28
0 gr. 0534	0,11314	0	0
0 gr. 0544	0,01296	0	0
0 gr. 0510	0,0486	0	0

La potasse aux mêmes concentrations produit un résultat identique, mais on ne peut pas remplacer ces bases par l'ammoniaque : En effet, ajoutée en petites proportions à l'eau distillée, l'ammoniaque permet de préparer des électro-hydrosols d'argent très concentrés, mais contenant en même temps une grande quantité d'argent dissous.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par le courant continu en présence de AzH^3 .

I = 5-10 ampères E = 110 volts.

AzH^3	Couleur	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
		gr.	gr.	
0 gr. 01375	brun	0,1998	0,0216	10,8
0 gr. 0275	vert olive	0,1458	0,0324	22,2
0 gr. 04125	vert foncé	0,1836	0,0702	38,2
0 gr. 0550	vert foncé	0,2538	0,0972	38,2
0 gr. 06875	gris vert	0,2592	0,1787	68,7

Le n° 5 commença à précipiter 2 heures après sa préparation.

L'action de la soude se retrouve dans la formation des électro-hydrosols par le courant alternatif et par la haute fréquence.

ELECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par le courant alternatif en présence de NaOH.

I = 5-10 amp. E = 110 volts.

I. — Temps de pulvérisation 5 m.

Concentration en NaOH	Couleur du colloïde	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
$\frac{n}{15000}$	vert olive	gr. 0,0970	gr. 0,0280	28.9
$\frac{n}{5000}$	vert olive foncé	0,1360	0,0300	22.
$\frac{n}{3000}$	—	0,1220	0,0230	18.8
$\frac{n}{1500}$	—	0,0990	0,0230	23.2

II. — Temps de pulvérisation 2m.

Concentration en NaOH	Couleur du colloïde	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
$\frac{n}{5000}$	vert feuille morte	gr. 0,0740	gr. 0,006	9,45
$\frac{n}{3000}$	—	0,0880	0,007	8.06
$\frac{n}{1000}$	—	0,078	0	0

En résumé, la présence de la soude à doses très faibles (concentrations allant de n/15000 à n/1000) dans l'eau, au moment de la formation des électro-hydrosols d'argent, par l'une quelconque des trois formes de courant étudiées ici a pour conséquences :

1° De faciliter la pulvérisation du métal, la teneur en argent total augmentant en effet à durée d'action égale, jusqu'à une certaine concentration, sans que la raison de cette action puisse, en l'état actuel, recevoir une explication satisfaisante ;

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par la décharge de haute fréquence en présence de NaOH.

I = 2 amp.

Temps de pulvérisation, 10 m.

Concentration en NaOH	Couleur au début	Couleur finale	Agt 0/00	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
$\frac{n}{16000}$	rose pâle	gris violet	gr. 0,0180	gr. 0,002	11.1
$\frac{n}{8000}$	jaune rosé	gris	0,0180	0	0
$\frac{n}{4000}$	violet	gris verdâtre	0,0260	0	0
$\frac{n}{2000}$	brun violet	vert feuille morte	0,0320	0	0
$\frac{n}{1000}$	brun violet	d°	0,0330	0	0
$\frac{n}{600}^{(1)}$	jaune	brun	0,0180	0	0

¹⁾ 6 m. de pulvérisation.

2° D'augmenter la stabilité du colloïde par introduction d'ions OH;

3° De diminuer, ou même de réduire dans certains cas à zéro, la valeur du rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$, le liquide intermicellaire ne contenant alors pas d'argent dissous.

Lorsqu'on examine les raisons de cette dernière action, on est fondé à repousser l'hypothèse que la soude empêche la formation de l'oxyde d'argent, l'eau rendue plus conductrice par l'alcali devant être au contraire le siège d'une électrolyse plus active et les causes de l'oxydation des particules d'argent étant plutôt exagérées qu'atténuées.

Il reste donc à envisager la possibilité d'une réaction physico-chimique entre la soude et l'oxyde d'argent.

Celle-ci existe, en effet, et elle est mise en lumière lorsqu'on traite le liquide intermicellaire par de la soude; elle sera examinée à propos des propriétés de ce liquide.

PROPRIÉTÉS ET COMPOSITION CHIMIQUE
DES GRANULES D'ARGENT COLLOÏDAL ISOLÉS

Les granules d'argent colloïdal ont été isolés de différents hydro-sols par l'action combinée des électrolytes et de la centrifugation. Le culot de centrifugation séparé par décantation du liquide intermicellaire est délayé dans l'alcool fort, décanté dans un vase à saturation, séparé de l'alcool, lavé à l'éther et recueilli dans une petite capsule de verre ou sur un verre de montre. On le dessèche finalement à l'étuve à 100°.

Dans quelques cas on a eu recours à la congélation pour isoler les granules.

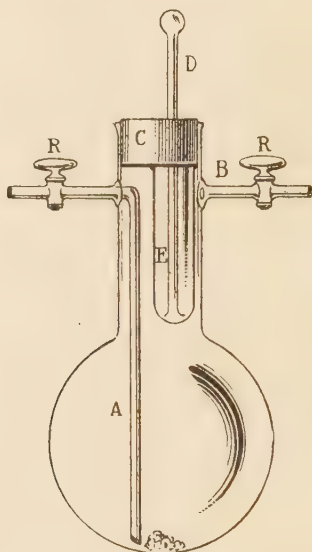
Le composé argentique ainsi obtenu se présente avec les caractères suivants : poudre noire, quelquefois légèrement mordorée, anhydre, mate, devenant brillante par le frottement, mais ne prenant pas l'éclat métallique. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle se scinde en argent métallique et en chlorure. Abandonnée humide à l'air, elle absorbe lentement de l'acide carbonique et elle acquiert la propriété de faire effervescence avec les acides. Traitée par l'acide nitrique, elle se dissout en dégageant des vapeurs nitreuses.

La chaleur, au-dessous du rouge sombre, la décompose en oxygène et en argent.

La preuve du dégagement d'oxygène a été faite de la façon suivante :

Un ballon de 20 centimètres cubes de capacité porte, soudés à son col, deux tubes de verre. L'un A descend à 1 centimètre du fond du ballon et l'autre, B qui prend naissance à la paroi même du col, sert de tube de dégagement. Chacun de ces tubes est muni d'un robinet R, R', très soigneusement rodé. Le col du ballon est fermé par un bouchon de caoutchouc C percé d'un trou livrant passage, à frottement dur, à une baguette de verre dont l'extrémité inférieure est soudée au fond d'une petite éprouvette E de 3 centimètres cubes de capacité. L'éprouvette étant remplie jusqu'au bord d'une solution potassique d'acide pyrogallique la baguette de verre est remontée de façon à ce que le bord de l'éprouvette vienne s'appliquer exactement sur la face inférieure du bouchon de caoutchouc, qui l'obture. Après avoir mis dans le ballon une petite quantité de granules colloïdaux, le bouchon étant en place, et les robinets R et R'

ouverts, on fait passer pendant quelques minutes un courant d'acide carbonique pur et sec (préparé par le bicarbonate de soude et l'acide tartrique), qui chasse l'air. On ferme alors les deux robinets, on chauffe les granules jusqu'à ce que leur coloration soit passée du



noir au gris métallique clair, puis on enfonce la tige D, et en renversant l'appareil on fait tomber dans le ballon la solution pyrogallique. Celle-ci brunit aussitôt, décelant ainsi dans l'atmosphère du ballon la présence d'oxygène provenant de la calcination des granules.

D'autre part, il est facile de constater que le résidu de la calcination, opérée dans une capsule à l'air libre, est de l'argent pur.

Une expérience préalable, faite à blanc, avec un résultat négatif, quant à la présence de l'oxygène, avait permis de s'assurer de la pureté de l'acide carbonique et de l'étanchéité de l'appareil.

De l'ensemble des propriétés que je viens d'exposer, il résulte que les granules isolés des électro-hydrosols ne sont pas de l'argent pur, quel que soit le mode de préparation du colloïde, mais qu'ils participent à la fois des propriétés de l'oxyde d'argent (formation de chlorure par HCl) et de l'argent (dégagement de vapeurs nitreuses par NO^3H). Ils se comportent donc soit comme un mélange d'argent et d'oxyde d'argent, soit comme un oxyde inférieur d'argent

se rapprochant qualitativement plus ou moins de l'oxyde argenteux de Wœhler. Ce dernier corps présente, en effet, une série de caractères tout à fait semblables à ceux des granules colloïdaux d'argent isolés. Cependant ces derniers ne sont pas des corps définis, car leur composition centésimale varie avec leur provenance, ainsi que l'a montré l'analyse d'un certain nombre d'échantillons retirés d'électro-hydrosols du courant continu et du courant alternatif.

La lenteur de formation des électro-hydrosols de haute fréquence rend très pénible la préparation des grands volumes de ces colloïdes, qui, eu égard à leur faible teneur en métal, sont nécessaires pour une analyse pondérale. J'ai dû me borner dans ce cas spécial à vérifier les propriétés qualitatives de ces granules, sans en faire l'analyse complète. Ces propriétés se confondent avec celles des autres sortes de granules argentiques.

Les granules isolés dont la composition chimique est rapportée dans les tableaux ci-dessous, ont été extraits de quantités de colloïdes variant de 2 à 6 litres. L'argent a été dosé par pesée, après calcination des granules dans une capsule de platine. Des dosages électrolytiques, faits plusieurs fois à titre de contrôle ont, établi la pureté de l'argent. Les résultats sont exprimés en teneur en argent pour 100 de granules.

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par l'arc du courant continu.

Granules séparés par précipitation électrolytique et centrifugation.

Poids de granules en expérience	Poids d'argent trouvé	Ag 0,0
0 gr. 1650	0 gr. 1605	97.2
0 gr. 1640	0 gr. 1570	96.4
0 gr. 4130	0 gr. 4025	97.3
0 gr. 4270	0 gr. 4150	97.3
0 gr. 0995	0 gr. 0975	96.2
0 gr. 1288	0 gr. 1240	96.4
0 gr. 0589	0 gr. 0566	96.07
0 gr. 1010	0 gr. 0980	97.03

Granules séparés par congélation

Poids de granules en expérience	Poids d'argent trouvé	Ag 0/0
0 gr. 1364	0 gr. 1274	94.1
0 gr. 2550	0 gr. 2430	95.3
0 gr. 1912	0 gr. 1832	95.8
0 gr. 1455	0 gr. 1385	95.2

ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

préparés par l'arc du courant alternatif.

Granules séparés

par précipitation électrolytique et centrifugation.

Poids de granules en expérience	Poids d'argent trouvé	Ag 0/0
0 gr. 1346	0 gr. 1332	98.8
0 gr. 3372	0 gr. 3336	98.9
0 gr. 1926	0 gr. 1906	98.9
0 gr. 1522	0 gr. 1496	98.2
0 gr. 1330	0 gr. 1320	97.7

En résumé : les granules d'argent colloïdal isolés des électro-hydrosols par la précipitation électrolytique ou par congélation ne sont jamais de l'argent pur et contiennent toujours une certaine proportion d'argent ; leur composition centésimale est éminemment variable.

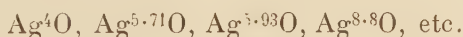
Pour les hydrosols de l'arc du courant continu, la teneur en argent est souvent très voisine de celle qui correspond au sous-oxyde Ag_2O — (96.4 Ag 0/0) et se confond même quelquefois avec celle de ce corps. Cependant la composition est influencée par le mode d'extraction des granules, puisque, lorsque ceux-ci sont isolés par la congélation, leur taux d'argent est plus faible, et par conséquent leur teneur en oxyde d'argent plus élevée que dans le cas où la précipitation a eu lieu par un électrolyte. Ce fait concorde avec la composition du liquide intermicellaire de congélation que j'ai donnée précédemment, plus pauvre en argent dissous que celui de précipitation. Les granules s'enrichissent en oxyde pendant la congélation.

Les granules des hydrosols de l'arc alternatif, au contraire, ont un pourcentage d'argent supérieur à celui des précédents, et par suite une teneur moindre en oxyde. Leur composition cadre avec l'action chimique du courant alternatif où l'électrolyse n'intervient pas en première ligne comme dans le courant continu.

Lorsqu'il s'agit d'interpréter ces résultats, on se trouve amené à faire plusieurs hypothèses. On peut tout d'abord supposer que les granules colloïdaux sont formés par un oxyde d'argent de composition variable Ag^xO_y . Dans la série des oxydes théoriquement possibles se retrouve l'oxyde argenteux Ag_2O , dont la teneur en Ag 96.4 % est, nous l'avons vue, celle d'un certain nombre de granules colloïdaux argentiques.

Cette manière d'envisager la composition des colloïdes a été suivie par J. Duclaux, G. Malfitano, qui ont donné en particulier pour le ferrocyanure de cuivre le sulfure de cadmium, l'hydrate ferrique colloïdaux, les formules que j'ai déjà indiquées page 29. Ces auteurs font entrer dans la formule du granule, avec des exposants fractionnaires, les molécules étrangères à la composition normale du corps colloïdal envisagé à l'état cristalloïde et pur, molécules qui sont fixées pendant la formation par voie chimique des micelles, ou entraînées avec elles au moment de leur précipitation.

Si l'on appliquait le même principe aux colloïdes d'argent, le corps fixé ou entraîné étant de l'oxyde d'argent, on obtiendrait, des formules telles que :



Mais tout ce qu'une telle conception comporte d'artificiel saute immédiatement aux yeux et la première hypothèse apparaît aussitôt comme dénuée de fondement.

Il n'est pas davantage possible d'admettre que les granules colloïdaux d'argent soient de simples mélanges mécaniques d'argent et d'oxyde d'argent, car cette supposition expliquerait difficilement que l'oxyde, ainsi mélangé au métal l'accompagnât si régulièrement au cours des changements d'état que subit le colloïde et ne restât pas intégralement ou en partie, dans le liquide intermicellaire, qui n'est jamais saturé en argent dissous.

Il reste donc l'hypothèse que les granules colloïdaux d'argent

sont des composés d'adsorption, c'est-à-dire sont formés par l'agglomération de micelles, retenant fixée à leur surface une certaine quantité d'oxyde d'argent, quantité qui est variable avec les conditions de la formation du colloïde. Cette hypothèse est la plus vraisemblable et plusieurs faits expérimentaux qui seront étudiés plus loin à propos de la constitution des granules servent à la confirmer.

Mais avant d'en finir avec la composition chimique des granules argentiques, il y a lieu d'examiner avec quelque détail quels sont les rapports qui peuvent exister entre les granules et l'oxyde argenteux, tel au moins qu'on l'obtient d'après Woehler.

Cette comparaison s'impose d'autant plus que l'oxyde argenteux fut obtenu en partant de solutions qui ont tous les caractères des colloïdes et qui ne sont en somme que des hydrosols d'argent.

Woehler, en effet, en réduisant à 100° du citrate (ou de l'oxalate) d'argent par de l'hydrogène sec, observa un dégagement de vapeurs acides et la formation d'une substance brunâtre qui, lavée à l'eau jusqu'à disparition de l'acidité, et reprise par beaucoup d'eau donnait une solution de couleur rouge foncé. Cette solution traitée par l'hydrate potassique fournissait un précipité noir, auquel il attribua la formule $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O}$, correspondant à un oxyde argenteux. D'après la conception de ce chimiste la solution rouge eut donc été un citrate argenteux duquel l'alcali aurait précipité le sous-oxyde.

Newbury¹ le premier mit en doute l'existence de l'oxyde argenteux. Il démontra que l'addition des sels au liquide rouge de Woehler précipite de l'argent, que ce liquide, soumis à la dialyse, laisse passer des sels et un peu d'argent en restant à peu près inaltéré sur le dialyseur, que si on l'additionne de gomme, on peut ensuite, en le traitant par l'alcool, entraîner dans un précipité tout l'argent qu'il contient ; ce précipité se redissout dans l'eau. En outre, le liquide rouge congelé abandonne un dépôt d'argent et se décolore.

Pour Newbury dans ces liqueurs rouges l'argent se trouve à l'état d'une sorte d'émulsion analogue à celle que donnent l'hydrate ferrique, le bioxyde de molybdène, le sélénium, et les prétendues combinaisons argenteuses ne sont que de simples mélanges d'argent métallique avec des combinaisons argentiques.

1. Newbury, *Am. Journ. op. c.* (8), 196.

Malgré les conclusions formelles de Newbury, appuyées ultérieurement par les expériences de Muthmann ¹, la question de l'oxyde argenteux a suscité de nombreux travaux.

Von der Pfordten ², dans une première série de recherches crut apporter des preuves de l'existence de Ag^4O , dans le fait que le corps préparé d'après les indications de Woehler, et d'après des techniques qu'il indiqua lui-même, se dissolvait facilement dans une solution de permanganate de potasse légèrement acidulée par l'acide sulfurique et en outre ne s'amalgamait pas.

Cette idée fut combattue par Friedheim ³, qui fit observer avec raison, fait signalé déjà par Stas, que l'argent très divisé est attaqué aisément, même à froid, par le permanganate de potasse sulfurique, et que d'autre part la non amalgamation n'est pas une preuve d'absence d'argent métallique, car un mélange finement trituré de magnésie et d'argent n'abandonne pas ce métal au mercure.

Von der Pfordten revenant alors sur ses premiers travaux, abandonna l'idée du sous-oxyde Ag^4O , pour attribuer au corps qui se dépose par l'action des alcalis sur le liquide rouge de Woehler, ou sur tout autre liquide analogue obtenu par l'action d'un réducteur sur un sel organique d'argent, la constitution répondant à un hydrate d'argent $\text{Ag}^4\text{H}^2\text{O}$.

Malgré ces diverses recherches l'existence du sous-oxyde argenteux de Woehler reste encore sujette à discussion.

La question, je le répète, se rattache d'ailleurs à celle des hydrosols d'argent, c'est pourquoi j'examinerai ici avec quelque détail et par une méthode qui n'a pas encore été utilisée la réaction elle-même et le produit de la réaction de l'hydrogène sur le citrate argentique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec sur du citrate d'argent, on observe, déjà à la température ordinaire, une légère coloration du sel. En chauffant au bain-marie à 100° , la coloration augmente rapidement d'intensité et devient bientôt foncée et de teinte régulière dans toute la masse. En prolongeant longtemps le passage de l'hydrogène, on ne modifie pas cet aspect physique et on aboutit finalement à une poudre impalpable, brune, veloutée.

D'après Woehler, il se dégage pendant la réaction des vapeurs

1. Muthmann, *D. Chem. Ges.* (20). — B. Soc. Chim. Paris, 1887.

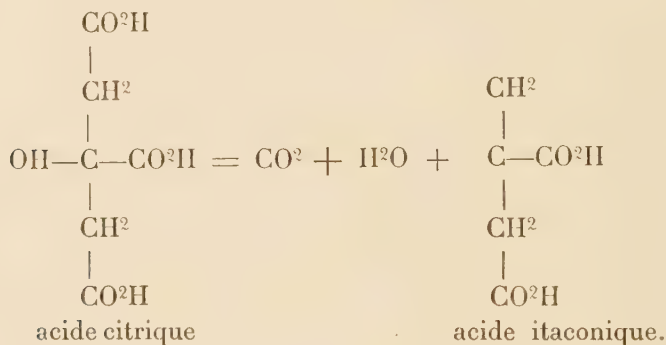
2. Von der Pfordten, *D. Chem. Ges.* (20). — B. Soc. Chim. Paris, 1887.

3. Friedheim, *D. Chem. Ges.* (20). — B. Soc. Chim. Paris, 1887.

acides (acide carbonique) et de l'eau. La poudre de citrate réduit, traitée par l'alcool ou par l'éther, cède à ces solvants un acide organique, probablement, disent certains auteurs ¹, de l'acide itaconique.

Dégagement d'acide carbonique et d'eau, formation d'acide itaconique, indiqueraient une attaque profonde de la molécule d'acide citrique. Il est peu probable que l'hydrogène à 100° exerce une telle action.

En effet, l'acide itaconique diffère de l'acide citrique par une molécule d'acide carbonique et une molécule d'eau en moins.



Mais une telle désintégration ne se produit qu'à une température élevée et par transformations internes, sans apport d'éléments étrangers. C'est au cours de la décomposition pyrogénée de l'acide citrique qu'il se forme les acides citraconique et itaconique et leurs anhydrides. On peut donc prévoir, dans les conditions de l'expérience de Woehler, une réaction plus simple se bornant à la réduction du citrate d'argent.

En faisant passer pendant 2 heures un courant d'hydrogène pur et sec sur 1 gr. 3584 de citrate d'argent, placé dans un tube en U plongeant dans l'eau bouillante, j'ai constaté qu'il ne se dégagait ni acide carbonique, ni oxyde de carbone et que la perte de poids après la réaction ne s'élevait qu'à 0 gr. 0046, représentés par de l'eau. Je me suis assuré ultérieurement que cette eau provenait du citrate d'argent insuffisamment desséché.

Le produit de la réaction épuisé par l'éther a fourni, après évapo-

1. Wilm : article Argent, *Dict. de Chimie*, de Wurtz, 2^e Supp., t. I, p. 362.

risation du solvant et reprise du résidu par l'eau, un liquide acide donnant la réaction spécifique de l'acide citrique de Denigès, production d'acide acétone-dicarbonique par oxydation au moyen du permanganate de potasse et formation d'un précipité insoluble par combinaison de cet acide avec le sulfate acide de mercure. La liqueur débarrassée du précipité mercurique ne contenait plus de matière organique. La réaction se ramène donc à la réduction partielle du citrate d'argent par l'hydrogène, avec formation d'acide citrique et peut-être de citrate acide d'argent, et mise en liberté d'argent réduit.

Le citrate d'argent réduit repris par l'eau distillée se dissout lentement en donnant dès le premier traitement un liquide rouge porto, si l'action de l'hydrogène a été suffisamment prolongée, ou une solution acide et peu colorée, si la réduction n'a pas été poussée très loin. Le liquide rouge présente, ainsi que Newbury l'a signalé le premier, tous les caractères des hydrosols. Traité par un alcali, il fournit un précipité noir, qui constitue le sous-oxyde d'argent de Woehler. Pour mettre en évidence la nature complexe de ce corps, Newbury, d'une part, Muthmann de l'autre, ont examiné ses réactions, ainsi que je l'ai exposé plus haut. On peut arriver à un résultat peut-être plus concluant en étudiant méthodiquement la composition des liqueurs d'épuisement fractionné du citrate d'argent réduit, par l'eau distillée, et la manière dont la solution de citrate réduit se comporte à la précipitation par les alcalis et par les électrolytes.

C'est ce que j'ai fait de la façon suivante : 1 gramme environ de citrate réduit, a été mis en contact pendant 10 minutes avec 50 cc. d'eau distillée. Au bout de ce temps, le mélange a été centrifugé, le liquide rouge limpide séparé par décantation et le culot délayé de nouveau dans la même quantité d'eau pour une nouvelle expérience.

Les liquides clairs successivement obtenus ont été examinés : 1° au point de vue de la conductivité électrique ; 2° de la teneur en argent total, rapporté à 1000 cc. de liquide ; 3° de la teneur en argent dissous provenant du citrate et restant dans le liquide, après précipitation par le nitrate de baryum et centrifugation. Un examen préalable avait en effet montré la présence d'un composé argentique dissous dans le liquide privé des parties suspendues par précipitation électrolytique, ainsi que l'existence de l'acide citrique. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants, rapportés à 1000 cc, de solu-

tion de citrate réduit. La dernière colonne donne la valeur du rapport pour 100 de l'argent total à l'argent du citrate :

Épuisement N°	K 10 ⁶	Ag ^t 0/00	Ag du citrate 0/00	100 Ag citrate Ag total
1	554	gr. 0.645	gr. 0.585	90.6
2	210	0.240	0.205	85.4
3	196	0.160	0.135	84.3
4	130	0.155	0.125	80.6
5	124	0.145	0.115	79.3
6	120	0.145	0.115	79.6
7	119	0.145	0.110	75.8

On voit que dès les premiers épuisements, la conductivité est grande, et la quantité d'argent dissous également ; l'eau commençant par enlever l'acide citrique et peut-être du citrate acide d'argent. Ces corps étant éliminés, la conductivité baisse en même temps que le rapport pour 100 de l'argent total à l'argent du citrate, puis après quelques traitements par l'eau, la quantité d'argent cédée à ce liquide reste à peu près constante, mais le rapport entre les deux sortes d'argent continue à diminuer lentement.

Le citrate d'argent réduit a donc les caractères d'un mélange et la composition centésimale du liquide résultant de son traitement par l'eau, varie au fur et à mesure que l'épuisement se poursuit. Mais quel que soit le moment où on l'examine on constate que sa constitution physique est toujours qualitativement la même. C'est un hydrosol impur, comme le montre la conductivité toujours élevée, contenant des micelles argentiques visibles à l'ultra-microscope, et un sel d'argent, citrate ou citrate acide.

De la composition complexe et variable de la solution de citrate réduit il découle que le composé argentique séparable par précipitation au moyen de la soude ou d'un électrolyte ne peut avoir dans les deux cas la même composition, et que cette composition n'est pas définie. En effet, une partie de l'argent, celui qui est à l'état de micelles et qui provient de la réduction du citrate par l'hydrogène, est précipitable sans dépense de travail par des traces d'électrolytes. Le citrate d'argent ou l'oxyde d'argent, au contraire, qui est enlevé par l'eau et accompagne les micelles, n'est pas touché par un

électrolyte, mais précipite par la soude qui précipite aussi les micelles. Dans ce dernier cas, le liquide privé du précipité ne contient pas d'argent, il ne donne plus que la réaction de l'acide citrique.

Voici un exemple tiré de l'analyse du liquide de précipitation de deux solutions différentes de citrate réduit, traitées comparative-ment par le nitrate de baryum et par la soude :

	Argent total 0/00	Argent dissous	
		après précipitation par $(\text{NO}^3)^2\text{Ba}$	après précipitation par NaOH
1	0,130	0,095	0
2	0,100	0,070	0

En conclusion, l'oxyde argenteux de Woehler, par une conséquence même de son mode d'obtention, est un composé non défini et complexe contenant à la fois de l'oxyde d'argent et de l'argent, provenant de la précipitation physico-chimique du produit de réduction incomplète du citrate argentique par l'hydrogène.

Pour confirmer cette conclusion tirée des réactions physico-chimiques de la solution de citrate d'argent réduit, j'ai séparé l'argent d'une grande quantité de ce liquide : 1° par précipitation électrolytique au moyen du nitrate de baryum ; 2° par précipitation au moyen de la soude.

Voici le résultat du dosage de l'argent dans ces deux sortes de précipités :

1° *Granules précipités par $(\text{NO}^3)^2\text{Ba}$* : paillettes brillantes présentant un léger reflet métallique : 0 gr. 088 ont donné 0 gr. 0795 Ag, soit $\text{Ag } \% = 99.4$;

2° *Granules précipités par NaOH* : poudre noire mate, devenant mordorée par le frottement ; présente tous les caractères des granules isolés des électro-hydrosols d'argent.

0 gr. 132 ont donné 0 gr. 127 Ag, soit $\text{Ag } \% = 96.2$. Ce nombre est très voisin de 96.4 correspondant à Ag^4O .

Ces chiffres ne font donc que confirmer l'opinion précédem-

ment émise, et la conclusion qui en découle coïncide avec celles de Newburg et de Muthmann, tirées, on l'a vu, de considérations différentes.

La complexité de la solution de citrate réduit est la cause de modifications intéressantes que ce liquide subit lorsqu'on le chauffe et que je signalerai en passant.

J'ai, en effet, constaté que la solution rouge porto, maintenue au bain-marie bouillant pendant quelques minutes, se transforme en un liquide jaune madère, fortement dichroïque, verdâtre, et acquiert des propriétés physico-chimiques nouvelles. Je les résume comparativement à celles du liquide normal dans le tableau ci-dessous :

Propriétés	Solution de citrate d'argent réduit titrant 0 gr. 130 Agt 0/00	
	Normale	Chauffée à 100°
Couleur	Rouge porto	jaune madère, dichroïsme vert.
Action de $(\text{NO}_3)^2 \text{Ba}$	la couleur vire au rouge violacé. précipitation partielle de l'argent.	la couleur vire au vert. précipitation totale de l'argent.
Action de NaOH	la couleur vire au brun jaunâtre. précipitation totale de l'argent.	la couleur vire au brun foncé. précipitation totale de l'argent.
Action de $(\text{NO}_3)^2 \text{Ba}$ + NaOH	la couleur vire au rouge violacé. précipitation totale de l'argent.	la couleur vire au rouge. précipitation totale de l'argent.
Conductivité	$K = 76.10^{-6}$	$K = 33.10^{-6}$
Dialyse : Argent dialysé en 12 heures par 50 cc. de solution	2 milligr. 4	0 mill. 17

Trois faits principaux caractérisent la modification que la chaleur apporte à la constitution de la solution du citrate d'argent réduit et ressortent de l'examen du tableau précédent; ce sont :

- 1° La diminution très grande de conductivité du liquide chauffé;
- 2° La précipitation totale de l'argent contenu dans ce liquide sous l'influence du nitrate de baryum seul;
- 3° La faible quantité d'argent dialysé par la solution chauffée placée dans les mêmes conditions que la solution normale.

Ces trois faits convergent et prouvent que la solution chauffée est à un degré colloïdal plus élevé que la solution normale. L'action de la chaleur contribue dans ce cas à augmenter la complexité des micelles et l'on peut supposer que les particules argentiques ont fixé l'argent dissous qui passe alors de l'état de liberté moléculaire à l'état micellaire.

De tout ce qui précède on est en droit de conclure que les granules colloïdaux argentiques provenant des électro-hydrosols, et le corps désigné par Woehler sous le nom d'oxyde argenteux, sans se confondre, ont une origine semblable, puisqu'ils prennent naissance l'un et l'autre sous la forme d'argent très divisé, dans un milieu contenant de l'oxyde d'argent ou un sel d'argent. Il ne faut attribuer qu'à une coïncidence le cas où la composition centésimale des granules extraits des électro-hydrosols de l'arc continu cadre complètement avec la formule Ag^4O et finalement ces granules et les micelles sont des corps non définis et complexes.

Il n'en résulte cependant pas, d'une manière évidente, que l'existence du sous-oxyde Ag^4O ne soit pas possible.

On sait en effet que Guntz¹, en faisant agir la vapeur d'eau à 180° sur le sous-fluorure d'argent Ag^2F , obtint une poudre noire de la composition Ag^4O , et que plus tard en chauffant en vase scellé, pendant 8 jours à 358°, un poids considérable d'oxyde d'argent soigneusement desséché, le même auteur observa qu'au bout de 50 heures la pression restait stationnaire à 51 kilog. par centimètre carré. En laissant refroidir, la pression retombait et prenait ultérieurement la même valeur si on chauffait de nouveau dans les conditions de l'expérience initiale. Pour Guntz², cette tension de dissociation correspond à un équilibre dans le système Ag , Ag^4O , O^2 .

1. Guntz, *C. R.* (112), 861, 1891.

2. Guntz, *C. R.* (996), 1899.

Bien que ces résultats aient été contestés par Lewis¹ qui ne voit au moment de l'équilibre, que le système Ag , Ag^2O , O^2 , il faut les rapprocher de ceux de Glaser² qui a remarqué dans la réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène, à 38° , un arrêt qu'il attribue à la formation de Ag^4O , qui ne peut à son tour être réduit totalement que lorsque la température a atteint 67° .

Il semble donc que si la formation du sous-oxyde d'argent est possible dans certaines conditions physiques, son individualité chimique ne peut pas encore être nettement affirmée.

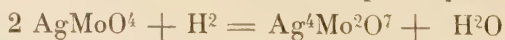
CONSTITUTION DES GRANULES COLLOIDaux D'ARGENT ÉQUILIBRES DANS LES ÉLECTRO-HYDROSOLS

La composition chimique des granules colloïdaux retirés des électro-hydrosols d'argent étant établie, il reste à examiner leur constitution, c'est-à-dire le mode d'arrangement ou de groupement des corps qui concourent à la formation de ces granules.

Reprenant deux des hypothèses faites précédemment pour expliquer leur composition chimique, on peut se demander si l'on doit les envisager comme des mélanges mécaniques ou bien si ce sont des composés d'adsorption.

Un mélange mécanique consiste dans la juxtaposition plus ou moins intime de différents corps divisés, formant un tout d'une homogénéité relative, où chacun des corps conservant sa liberté par rapport aux autres, reste séparable par des moyens mécaniques ou physiques simples et sans dépense de travail dynamique. La vision peut également servir à distinguer les éléments d'un mélange mécanique, qu'elle ait lieu à l'œil nu, lorsqu'il s'agit de mélanges grossiers, ou au microscope, lorsque le mélange est formé par des éléments très petits.

On a décrit autrefois comme un molybdate argenteux le corps obtenu par Rautenberg, dans la réduction du molybdate argentin en solution ammoniacale, à 90° , par l'hydrogène. D'après cet auteur, la réaction a lieu comme l'indique l'équation



1. Lewis, *Z. f. phys. Chem.* (55), 449, 1906.

2. Glaser, *Z. f. anorg. Chem.* (36), 9, 1905.

Pour identifier le composé, l'auteur se servait de caractères cristallins. En effet il retirait de la solution ammoniacale des octaèdres noirs — corps défini, pensait-il, puisque cristallisé — qui contenaient la quantité d'argent indiquée par la formule ci-dessus.

Mais l'examen microscopique de ces cristaux, faits par Muthmann, montra qu'ils renfermaient l'argent métallique à l'état d'inclusions, la masse englobante restant parfaitement transparente. Traités par l'eau, les cristaux qui paraissaient tout d'abord se dissoudre donnaient finalement une solution et un dépôt d'argent noir.

Le corps pris par Rautenberg pour du molybdate argenteux n'était qu'un mélange mécanique, identifiable au microscope.

Les granules d'électro-hydrosols d'argent observés au microscope paraissent homogènes et n'ont pas l'aspect d'un mélange. On peut, par un autre moyen, démontrer qu'ils n'en sont pas un.

En règle générale, un mélange mécanique se prête à l'analyse immédiate. Dans le cas le plus simple d'un mélange binaire dont l'un des éléments est insoluble dans un solvant où l'autre se dissout, la séparation est facile à faire par lixiviation ou épuisement au moyen d'un liquide approprié.

En triturant par exemple du carbonate de chaux avec du carmin, on obtient une poudre rose ou rouge suivant la proportion de carmin, qui à l'œil nu paraît homogène. Le microscope permet, il est vrai, de différencier les deux substances qui la composent, mais on peut également les séparer en traitant la poudre par de l'alcool, qui en retire le carmin. Un seul traitement suffit à décolorer la poudre, si l'alcool a été employé en quantité suffisante.

L'action des solvants est tout autre sur les composés d'adsorption.

Un composé d'adsorption est constitué par la fixation, par adhérence, des molécules d'une substance sur les particules d'un corps mécaniquement divisé, sans qu'il existe entre les quantités réciproques des deux corps les rapports simples qui caractérisent les composés définis. Les composés d'adsorption prennent naissance lorsqu'on l'on introduit dans un milieu homogène, contenant une substance à l'état moléculaire, une matière finement divisée et insoluble dans le milieu.

L'adsorbant retiré du milieu entraîne donc avec lui la substance adsorbée, celle-ci à son tour en est séparable par l'action du solvant initial ou d'un autre solvant, mais cette séparation est limitée par un équilibre où l'adsorbant n'abandonne plus la substance adsor-

bée. Dans ce cas, l'adsorption est dite réversible. Mais il peut se faire que le solvant dans lequel la substance fixée était initialement dissoute, soit impuissant à l'extraire du composé d'adsorption, l'adsorption est alors irréversible. C'est le cas de certaines teintures fixées sur les fibres végétales ou animales. Pour détruire le composé d'adsorption, il faut alors faire intervenir un autre solvant ou mieux encore un agent chimique.

L'action de l'eau sur les granules d'argent colloïdal des électrohydrosols peut donc servir à établir leur constitution. Si l'on chauffe une quantité quelconque de granules secs, avec de l'eau distillée, au voisinage de l'ébullition (90°), on constate que l'eau enlève par des traitements successifs une quantité d'argent, chaque fois décroissante, sous forme d'oxyde, jusqu'à un moment où il ne passe plus que des traces indosables qui se réduisent bientôt à zéro. Si l'on examine alors le dépôt de granules d'argent, on voit que son aspect physique est peu modifié, il est toujours noir mat, et ne prend pas l'éclat métallique par le frottement, mais un acide dilué, incapable d'attaquer l'argent : l'acide acétique par exemple dissout une certaine quantité d'oxyde, laissant un dépôt pulvérulent excessivement fin, d'argent métallique. En résumé, l'action de l'eau sur les granules isolés secs, d'argent colloïdal électrique, enlève à ces granules de l'oxyde d'argent, par une suite d'équilibres successifs ; un seul traitement même très prolongé ne suffisant pas à extraire toute la quantité d'oxyde d'argent capable d'être retirée par l'eau. D'autre part une proportion d'oxyde est fixée irréversiblement sur les granules ; elle ne peut en être séparée que par réaction chimique.

I	II	III
Ag ² O 0/00	Ag ² O 0/00	Ag ² O 0/00
0 gr. 01280	0 gr. 01020	0 gr. 011900
0 gr. 00348	0 gr. 00648	0 gr. 002250
0 gr. 00236	0 gr. 00325	0 gr. 000969
0 gr. 00190	0 gr. 00215	0 gr. 000323
0 gr. 00160	0 gr. 00192	0 gr. 000107
0 gr. 00145	0 gr. 00170	

Ce sont là des caractères qui distinguent les composés d'adsorption.

Le tableau précédent indique la teneur pour 1000 en Ag^2O de l'eau de traitement de 3 échantillons de granules d'argent isolés dans les conditions précédemment indiquées :

Traités par l'acide acétique dilué, les résidus de l'épuisement aqueux ont donné :

II — 0 gr. 0258 Ag^2O pour 1000 cc.

III — 0 gr. 0430 — —

La manière dont se comportent les granules d'argent colloïdal isolés et secs lorsqu'on les traite par l'eau à chaud amène donc à leur attribuer une constitution analogue à celle des composés dit d'adsorption et à leur assigner la structure hétérogène de ces sortes de composés.

Le composé argentique d'adsorption qui constitue les granules colloïdaux se forme pendant la préparation de l'hydrosol, et à chaque instant il doit exister dans le colloïde un équilibre entre l'argent pulvérisé électriquement et l'oxyde formé, dont une partie se fixe sur l'argent et l'autre demeure dans le liquide intermicellaire.

Si l'on veut étudier l'adsorption au cours même de la formation de l'hydrosol on rencontre des difficultés qu'il est pour ainsi dire impossible de surmonter.

Tout d'abord, un des facteurs de la production des micelles, l'arc électrique ne possède pas une constance suffisante pour que le phénomène se poursuive dans des conditions comparables à un moment donné à ce qu'elles étaient à un moment antérieur quelconque. De plus, inversement à ce qui se passe dans les recherches sur l'adsorption où l'on introduit l'adsorbant dans la solution du corps étudié, ici adsorbant et adsorbé se forment simultanément et l'on n'est pas maître des quantités en expérience.

Cependant il m'a semblé qu'en recherchant les variations du rapport, dans un hydrosol, entre l'argent total et l'argent dissous, lorsqu'on agit physiquement sur le colloïde ou lorsqu'on fait varier la composition du liquide intermicellaire, on pourrait mettre indirectement en évidence le rôle joué par l'adsorption dans la formation

des micelles. Un des moyens d'agir physiquement sur le colloïde est de le soumettre à des variations de température. Étant donnée la petite quantité de matière sur laquelle peuvent s'exercer les variations appliquées, on est tenu de prendre des températures extrêmes, si l'on veut avoir un résultat net. J'ai déjà montré que les liquides intermicellaires séparés par congélation, contiennent une quantité d'argent moindre que celle qui y existe à l'état d'équilibre, à la température ordinaire. J'ai rapporté ce fait à l'adsorption de l'oxyde d'argent par les micelles sous l'influence de l'abaissement de température, supposition qui se confirme, l'analyse des granules de congélation accusant une teneur plus élevée en oxyde que celles des granules séparés par précipitation électrolytique. L'élévation de température a un résultat inverse, une partie de l'oxyde d'argent adsorbé abandonne les micelles pour passer dans le liquide intermicellaire. En effet, si l'on chauffe dans un ballon de quartz fermé et à la température du B-M bouillant un volume donné de différents électro-hydrosols, on constate que la conductivité électrique et la teneur en argent dissous mesurés après le chauffage ont augmenté, ainsi qu'il ressort des résultats suivants :

Agt 0/00	Avant chauffage			Après chauffage à 100 °		
	K	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$	K	Agd 0/00	100 $\frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$
gr 0,0550	-6 13.10	gr 0,0100	18.1	-6 14,4.10	gr 0,0107	19.5
0,0860	-6 22.10	0,0215	25.	-6 23.10	0,0302	35.1
0,0163	-6 47.10	0,0378	23.1	-6 49.10	0,0432	26 5
0,01836	-6 54.10	0,0594	32.3	-6 61.10	0,0649	35.3

Aussi bien dans le liquide intermicellaire qu'à l'état isolé, les micelles argentiques sont susceptibles de perdre de l'argent sous la forme d'oxyde et on en tire cette première conclusion que la composition de l'hydrosol est fonction de la température. Pour des

variations faibles de température, les changements de composition sont évidemment faibles, mais ils existent et prouvent qu'un électro-hydrosol d'argent préparé dans l'eau pure est le siège de transformations continuelles et que son évolution dépend en partie des conditions thermiques où il est placé.

On peut penser que dans la précipitation spontanée, des phénomènes de cette nature interviennent.

L'augmentation de la conductivité par le chauffage montre aussi le peu de part que prennent les micelles elles-mêmes à la conductivité totale, puisqu'il suffit qu'il s'en détache une très faible quantité d'une substance ionisable, pour que la conductivité s'élève, alors que cette même quantité fixée sur les micelles ne jouait pas au point de vue de la conductivité le même rôle, sans quoi celle-ci au total n'aurait pas changé par le chauffage.

Les variations dans la composition du liquide intermicellaire doivent *a priori* retentir sur la répartition de l'argent dissous; expérimentalement, le liquide intermicellaire est d'ailleurs le seul des deux éléments du colloïde que l'on puisse modifier à son gré, soit par dilution avec de l'eau distillée, très pure, soit par dilution avec une solution titrée d'oxyde d'argent.

En partant de deux électro-hydrosols d'argent déterminés, j'ai recherché le sens et l'ordre de grandeur des variations prévues.

La méthode expérimentale que j'ai suivie a consisté à mettre en contact pendant 24 heures, à température constante, qui était celle du laboratoire, des volumes donnés d'hydrosol d'argent et d'eau distillée pure ou de solution d'oxyde d'argent. Les compositions de ces mélanges sont données par les tableaux suivants qui résument les quatre sortes d'expériences. Au bout du temps choisi pour la durée de contact, les mélanges ont été traités par 1 goutte de solution de nitrate de baryum N/4 pour 100 cc. et centrifugés. Mesure des volumes de liquide, précipitation et dosages ont été faits avec la plus grande exactitude possible, et sur une série double. Les résultats ont été rapportés au volume de 1000 centimètres cubes du mélange.

DILUTION D'UN ÉLECTRO-HYDROSOL D'ARGENT
avec de l'eau distillée.

Electro-hydrosol brun — $K = 23,6 \cdot 10^{-6}$

$Agt = 0 \text{ gr. } 117 \quad 0/00$ — $Agd = 0 \text{ gr. } 017 \quad 0/00$

Temps de contact : 24 heures. — Volume des mélanges, 150 cc.

Concentration des mélanges en hydrosol	Agt 0/00	Agd 0/00		Ag adsorbé 0/00	100 $\frac{Agd}{Agt}$
		en expérience	trouvé		
$\frac{2}{6}$ c.	gr 0,0380	gr 0,00566	gr 0,0050	+ 0,00066	14.89
$\frac{3}{6}$ c.	0,0585	0,01020	0,0090	+ 0,00102	15.38
$\frac{4}{6}$ c.	0,0780	0,01130	0,0140	— 0,0027	14.61
$\frac{5}{6}$ c.	0,0975	0,01415	0,0150	— 0,00085	14.51
$\frac{6}{6}$ c.	0,1170	0,0170	0,0170	0	14.53

DILUTION D'UN ÉLECTRO-HYDROSOL D'ARGENT
avec une solution d'oxyde d'argent.

I

Hydrosol et Ag^2O variables ; volume du mélange constant

Électro-hydrosol d'argent brun — $K = 23,6 \cdot 10^{-6}$

$Agt = 0 \text{ gr. } 117 \quad 0/00$ $Agd = 0 \text{ gr. } 017 \quad 0/00$

$$100 \frac{Agd}{Agt} = 14.53$$

Solution d' Ag^2O : 0 gr. 075 Ag 0/00. — Temps de contact : 24 heures.

Composition des mélanges		Agd 0/00		Quantité d'Agd 0/00 absorbé par les micelles
Hydrosol	Solution de Ag^2O	Calculé	Trouvé	
75 cc.	25 cc.	0,00315	0,00340	0,00025
50 cc.	50 cc.	0,00450	0,00445	0,00005
25 cc.	75 cc.	0,00605	0,00600	0,00005

II

Hydrosol constant, Ag^2O variable, volume du mélange constant.
Ce cas correspond à l'adsorption par une quantité fixe d'adsorbant,
dans des solutions à concentration variable :

Electro-hydrosol d'argent brun vert — $K = 20.10^{-6}$

$\text{Agt} = 0,0930 \text{ 0/00}$ — $\text{Agd} = 0,0140 \text{ 0/00}$

$$100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}} = 15.02$$

Solution Ag^2O à $0,075 \text{ Ag 0/000}$. — Temps de contact : 24 heures.

Composition du mélange			Agd 0/00 mis en ex- périence	Agd 0/00 trouvé	Agd fixé par les micelles
Hydrosol	Sol. Ag^2O	H^2O			
30 cc.	10	20	2 mgr 280	1 mgr 900	0 mgr 380
30 cc.	20	10	3 mgr 200	2 mgr 900	0 mgr 300
30 cc.	30	0	4 mgr 450	4 mgr 200	0 mgr 250

III

Electro-hydrosol variable — Ag^2O constant.

Volume du mélange constant.

Ce cas correspond à l'adsorption par des quantités croissantes
d'adsorbant dans un milieu de composition fixe.

Même électro-hydrosol que dans l'expérience précédente.

Composition du mélange			Agd 0/00 mis en ex- périence	Agd 0/00 trouvé	Agd 0/00 fixé par les micelles
Hydrosol	Ag^2O	H^2O			
10 cc.	30 cc.	20 cc.	3 mgr 930	3 mgr 85	0 mgr 080
20 cc.	30 cc.	10 cc.	4 mgr 210	4 mgr 000	0 mgr 210
30 cc.	30 cc.	0	4 mgr 450	4 mgr 200	0 mgr 250

Les résultats fournis par les expériences précédentes prouvent donc, une fois de plus, que la composition des micelles argentiques des électro-hydrosols est fonction de la composition du liquide intermicellaire ; toute modification dans la concentration de ce liquide en oxyde d'argent se traduit par l'installation d'un nouvel équilibre aux dépens des micelles.

Les variations de concentration du liquide intermicellaire qui représentent cet équilibre sont, il est vrai, très faibles en valeur absolue. C'est une des raisons pour lesquelles il est difficile de vérifier si la loi d'adsorption s'applique mathématiquement à ce cas ; cependant la discussion de chacune de ces expériences permet de tirer quelques conclusions en faveur de l'adsorption dans les hydrosols :

1° Dilution de l'hydrosol avec de l'eau distillée.

La dilution de l'hydrosol avec de l'eau distillée ne laisse jamais le colloïde inaltéré ; elle apporte dans l'équilibre des éléments du colloïde, au moment de la dilution, une perturbation qui se traduit par une adsorption positive ou négative de l'oxyde d'argent. Ce fait pourrait peut-être s'expliquer par une adsorption plus active dans un milieu de faible concentration que dans un milieu de concentration plus grande, l'oxyde d'argent passant du liquide intermicellaire sur les granules, lorsque sa concentration baisse dans le milieu par une grande dilution, et inversement quittant les granules lorsque la dilution étant moins grande, la concentration en oxyde d'argent du liquide intermicellaire varie peu ; mais je ne signale cette possibilité que comme une indication, un plus grand nombre d'expériences dans des conditions diverses pouvant seules permettre de vérifier cette hypothèse.

Mais les résultats précédents, à ne les prendre que qualitativement où leur caractère de certitude n'est pas douteux, peuvent servir à expliquer un phénomène qui a été constaté à propos de la dilution des hydrosols d'argent. Zsigmondy¹ a trouvé que si l'on numère les granules colloïdaux contenus dans un volume fixe de diverses dilutions d'argent colloïdal de Bredig, le nombre de gra-

1. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der kolloïde*.

nules trouvés diffère considérablement de celui qui devrait correspondre à la dilution.

Voici, par exemple, d'après Zsigmondy, les moyennes de 20 numérations dans $440 \mu^3$ d'hydrosol pur et dilué ; la dernière colonne donne le nombre de granules dans la solution initiale, calculé d'après le nombre trouvé pour chaque dilution :

Concentrations	Particules numérées dans $440 \mu^3$	Nombre des particules calculé pour la concentration C
C	3,5	3,5
$\frac{C}{2}$	2,28	5,56
$\frac{C}{4}$	1,95	7,80
$\frac{C}{8}$	1,62	12,9

Dans le colloïde amené par dilution à la concentration $\frac{C}{8}$, on compte donc 3,7 fois plus de particules qu'il ne devrait en exister.

Zsigmondy admet que la dilution, en éliminant les grosses particules permet de voir les particules plus petites qui passaient inaperçues dans l'hydrosol concentré et échappaient à la numération.

A côté de cette hypothèse, d'ailleurs sans aucune preuve expérimentale, on peut, je pense, faire entrer en ligne de compte les variations de composition de l'hydrosol que je viens d'indiquer.

L'adsorption peut être une cause de grossissement ou d'agglomération des micelles, et rien ne s'oppose à concevoir que la dilution, du fait de l'adsorption qu'elle entraîne, rende visibles des micelles qui échappaient à l'examen, non pas à cause de la présence de micelles trop grosses, mais parce qu'elles étaient elles-mêmes en deçà de la limite de visibilité à l'ultra-microscope.

2° Dilution de l'hydrosol avec une solution d'oxyde d'argent.

1° Des doses croissantes d'hydrosol, mis en présence de doses décroissantes de solution d'oxyde d'argent, fixent des quantités

décroissantes d'argent. C'est surtout la surface des granules qui intervient dans ce cas, et la concentration du mélange en Ag^2O ajouté ne peut avoir finalement que peu d'influence sur le phénomène.

2° Des quantités constantes d'hydrosol, représentant par conséquent des surfaces de contact égales entre elles, introduites dans un mélange à volume constant avec des concentrations croissantes en oxyde d'argent, fixent des quantités décroissantes de cet oxyde. Ce cas répond à une des lois de l'adsorption : l'intensité est plus grande dans les solutions diluées que dans les solutions concentrées.

3° Enfin, dans des mélanges contenant de l'oxyde d'argent à concentration constante et des doses croissantes d'hydrosols, la quantité d'oxyde d'argent fixé par les micelles est proportionnelle à la quantité d'hydrosol. Ce résultat est également d'accord avec les lois de l'adsorption.

En résumé, le rôle joué par la fixation de l'oxyde d'argent sur les particules détachées au sein de l'eau par l'action de l'arc électrique sur des électrodes d'argent est prépondérant dans la formation et l'évolution des micelles argentiques. Celles-ci considérées à l'état normal dans le liquide intermicellaire, aussi bien qu'à l'état isolées, sont caractérisées comme des corps physiquement et chimiquement complexes qui rentrent dans la catégorie des composés dits d'adsorption.

PROPRIÉTÉS ET COMPOSITION DU LIQUIDE INTERMICELLAIRE

Le liquide intermicellaire provenant des électro-hydrosols d'argent, par précipitation spontanée des granules, ou par congélation, possède une conductivité électrique beaucoup plus grande que celle de l'eau ayant servi à la préparation. Il renferme donc un composé ionisé.

Examiné à l'ultra-microscope, il apparaît vide. Traité par l'acide chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré, par l'iodure de potassium, il donne les réactions analytiques des composés d'argent.

4 litres de liquide intermicellaire ont été évaporés par parties, à

sec, au bain-marie, à 60-70°. Ils ont abandonné un résidu qui desséché à l'étuve à 90-100° pesait 0 gr. 123 et avait tous les caractères de l'oxyde d'argent. Le liquide intermicellaire des électro-hydrosols d'argent préparés dans l'eau pure, est constitué par une solution d'oxyde d'argent. Des traces de ce corps y sont décelables par la réaction suivante, qui n'est pas, à vrai dire, spécifique de l'argent, mais qui, dans le cas présent où la nature du corps cherchée est connue, offre l'avantage d'une très grande sensibilité. A 5 centimètres cubes du liquide intermicellaire on ajoute 2 gouttes d'une solution d'eau oxygénée à 1 volume, et 2 gouttes de soude N/10 ; s'il existe de l'oxyde d'argent dans la prise d'essai, il se dégage de l'oxygène et le liquide prend une coloration variable pouvant aller du gris bleu au brun foncé. Même dans le cas où la réaction colorée est à peine visible, si l'on examine la liqueur à l'ultramicroscope, on constate qu'elle contient des particules ; avec les liquides renfermant au moins quelques milligrammes d'oxyde d'argent pour 1000, le nombre des particules est considérable. Le produit de cette réaction est un nouvel hydrosol à micelles argentiques.

En effet, 2000 cc. de liquide intermicellaire de congélation ont été additionnés de 20 cc. d'une solution d'eau oxygénée à 1 volume et de 5 cc. de solution de soude pure (préparée avec le sodium) contenant 0 gr. 02 de NaOH. Dès l'affusion des premières gouttes de soude, le dégagement d'oxygène a commencé et le liquide s'est coloré en bleu. La réaction s'est terminée en quelques minutes à la température ordinaire. Le liquide bleu obtenu avait tous les caractères d'un hydrosol. Traité par 1 cc. de solution N/4 de nitrate de baryum, il a commencé à flocculer tout de suite et au bout de 24 heures les granules étaient rassemblés au fond du vase en un dépôt noir. Le dépôt, séparé du liquide surnageant, a été lavé à l'eau distillée froide, puis desséché à l'étuve à 90-100°.

Les granules colloïdaux ainsi isolés diffèrent par leur aspect des granules des électro-hydrosols. Ils forment une poudre grise qui montre par endroit des particules brillantes d'argent métallique. Une analyse ayant porté sur 0 gr. 3202 de granules a donné 0 gr. 318 d'argent, soit une teneur de 99.3 % d'argent. Ils sont donc presque entièrement constitués par de l'argent ; cependant, ils retiennent encore un peu d'oxyde et probablement de soude, de telle sorte que ce sont encore des formations complexes.

La réaction de l'eau oxygénée en présence de la soude sur la

solution d'oxyde d'argent présente exactement les mêmes caractères; elle a été indiquée pour déceler des traces d'eau oxygénée, mais elle peut constituer un nouveau moyen de préparer des hydrosols d'argent. L'étude de ces hydrosols fera l'objet de la troisième partie de ce travail.

TROISIÈME PARTIE

HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES PRÉPARÉS PAR RÉACTIONS CHIMIQUES

CHAPITRE I

FORMATION D'UN HYDROSOL PAR ACTION DE LA SOUDE SUR L'OXYDE D'ARGENT DISSOUS

(HYDROSOL ARGENTICO-SODIQUE)

Lorsqu'on mélange une solution aqueuse d'oxyde d'argent avec une petite quantité d'une solution de soude pure et diluée, le liquide devient opalescent, et suivant la concentration des liqueurs il apparaît par transparence, bleu, blanc, laiteux ou brun clair.

Un faisceau de lumière parallèle dirigé à travers ce liquide l'illumine fortement. L'ultra-microscope y décèle la présence d'une très grande quantité de grains mobiles, lumineux et diversement colorés (rouges-verts-violets), qui par ailleurs ne sont pas visibles au microscope.

Ces caractères permettent de conclure à l'existence d'un système hétérogène ayant les propriétés optiques d'un hydrosol. Avant d'étudier ce nouveau colloïde et sa constitution, j'examinerai la sensibilité et le mécanisme de la réaction qui lui donne naissance.

Sensibilité de la réaction. — Le moment où l'opalescence provoquée par la soude diluée dans la solution d'oxyde d'argent devient perceptible peut être déterminé très exactement en faisant le mélange sous le contrôle d'un faisceau de lumière parallèle tra-

versant les liquides. Il suffit d'utiliser dans ce but le dispositif que j'ai indiqué page 51 et de faire tomber goutte à goutte les solutions de soude dans la solution d'oxyde d'argent, au moyen d'une burette, jusqu'à l'apparition du phénomène de Tyndall. Avec 5 solutions d'oxyde d'argent de concentrations variables et des solutions de soude pure $\frac{n}{10}$ $\frac{n}{25}$ $\frac{n}{50}$ $\frac{n}{100}$, j'ai pu constater que l'opalescence, pour une solution donnée, se produit lorsque la même concentration en soude est atteinte, quel que soit le titre de la solution alcaline, mais qu'il ne paraît pas y avoir de proportionnalité entre cette concentration et le titre de la solution argentique. J'ai eu l'occasion de signaler¹ que la solubilité de l'oxyde d'argent varie avec son mode de préparation; il est probable que les solutions des différents oxydes n'ont pas exactement la même constitution physique et que, par suite, elles ne réagissent pas toutes également sur la soude. Les solutions argentiques du tableau suivant avaient été préparées, en effet, avec divers échantillons d'oxyde et les chiffres donnés montrent que toutes ne sont pas, à concentration égale, également sensibles à l'action de l'alcali :

Ag ² O 0/00 dans la solution	Concentration en NaOH produisant le phénomène de Tyndall			
	NaOH $\frac{n}{10}$	NaOH $\frac{n}{25}$	NaOH $\frac{n}{50}$	NaOH $\frac{n}{100}$
0 g. 1066	$\frac{n}{2500}$	$\frac{n}{2500}$	»	$\frac{n}{2600}$
0 g. 1270	$\frac{n}{1000}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{1350}$	$\frac{n}{1250}$
0 g. 0958	$\frac{n}{1666}$	$\frac{n}{200}$	$\frac{n}{2000}$	$\frac{n}{2000}$
0 g. 1012	$\frac{n}{2500}$	$\frac{n}{3000}$	$\frac{n}{3100}$	$\frac{n}{3000}$
0 g. 1087	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{1250}$	$\frac{n}{1250}$

Dans les expériences précédentes, la quantité de solutions d'oxyde d'argent restait fixé. Pour déterminer la sensibilité du phénomène par rapport à l'oxyde d'argent, on fit un certain nombre de dilutions de la 3^e solution et on recherche la quantité de soude $\frac{n}{10}$

1. G. Rebière, *B. Soc. Chim.* [17], 1915.

qu'il fallait ajouter à 20 cc. de ces dilutions pour déterminer l'opalescence. On trouva que tandis que la dilution à 1/18 ne donnait pas le phénomène de Tyndall même avec 5 cc. de soude $\frac{n}{10}$, la dilution à 1/17 fournissait une réaction nette avec 2 cc. 5 de soude. Desorte que l'on atteint une sensibilité telle, qu'une solution environ $\frac{n}{34.000}$ d'oxyde d'argent fournit en présence de la soude un hydrosol lorsque la concentration de l'alcali dans le mélange devient à peu près $\frac{n}{80}$. Ou bien en rapportant ces quantités à 1000 cc., 7 milligrammes environ d'oxyde d'argent dissout dans un litre d'eau donnent un hydrosol avec la soude. Étant donné que la réaction peut se faire sur un volume de solution argentique ne dépassant pas 1 centimètre cube, on peut ainsi déceler en valeur absolue $\frac{7}{1000}$ de milligramme d'oxyde d'argent.

Mécanisme de la réaction. — L'oxyde d'argent a pour la soude une grande affinité. Lorsqu'on prépare cet oxyde par double décomposition entre une solution d'un sel d'argent et une lessive alcaline diluée, on doit laver longtemps le précipité pour le priver de l'alcali qu'il retient par adsorption, et que seule une grande quantité d'eau parvient à éliminer. On peut admettre que cette affinité d'adsorption entre en jeu dans la formation d'un colloïde par action de la soude sur l'oxyde d'argent dissous.

La solution d'oxyde d'argent contient, en effet, à côté de molécules d'hydrate (AgOH), 70 % environ de la quantité totale d'électrolyte dissocié en ions Ag et OH .

L'introduction dans le liquide d'un hydrate très dissocié, comme l'est une solution diluée de soude NaOH possédant avec l'hydrate d'argent un ion commun OH , a pour effet de diminuer la quantité des ions Ag et OH libres et d'augmenter par conséquent le nombre des molécules non dissociées AgOH . Corrélativement, celles-ci fixent par adsorption une certaine quantité de soude, et se groupent en agrégats $(\text{AgOH})^x \cdot (\text{NaOH})^y$ qui forment les micelles colloïdales.

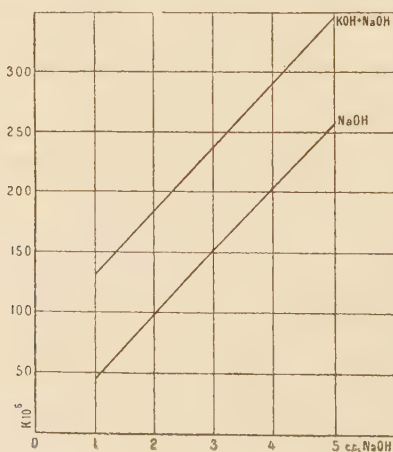
Le phénomène consiste en somme dans une série de modifications dans l'état de dissociation électrolytique de la solution d'oxyde d'argent, qui peuvent être suivies au moyen de la mesure

de la conductivité électrique des solutions d'oxyde d'argent traitées par des quantités variables de soude.

Les solutions d'électrolytes également dissociées ne modifient pas par leur mélange leur état d'équilibre ionique et leurs conductivités sont additives. C'est ainsi que les conductivités de solutions de soude pure diluée, à concentrations croissantes, sont toujours inférieures aux conductivités des mêmes solutions auxquelles on a ajouté une quantité constante d'une solution très diluée de potasse. Les courbes représentatives de ces conductivités sont deux droites parallèles.

Voici un exemple numérique et sa traduction graphique :

NaOH			NaOH + KOH			
Composition de la solution		K. 10 ⁶	Composition de la solution			K. 10 ⁶
H ² O	NaOH $\frac{n}{200}$		KOH 0,00368 %	H ² O	NaOH $\frac{n}{200}$	
19 cc.	1 cc.	47	10 cc.	9 cc.	1 cc.	134
18	2	101	10	8	2	185
17	3	153	10	7	3	241
16	4	208	10	6	4	293
15	5	264	10	5	5	348



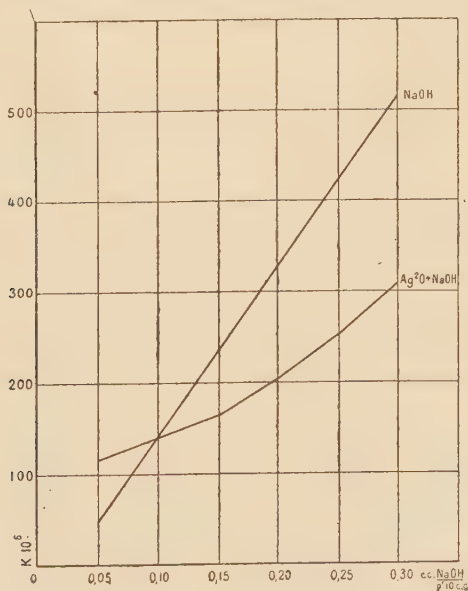
La conductivité du mélange d'oxyde d'argent et de soude est, à partir d'une certaine concentration en soude, plus petite que celle de la soude seule à la même concentration. Les tableaux suivants réunissent chacun, comparativement, les conductivités de solutions de soude à concentration croissantes et des mêmes solutions où une quantité constante d'oxyde d'argent a été introduite.

I. — $\text{Ag}^2\text{O} = 0 \text{ gr.}, 0695 \text{ 0/00} - K = 81.10^{-6}$

$$\text{NaOH} \frac{n}{12}$$

0 cc. 05 = 165. 10^{-6} gr. NaOH

$\text{Ag}^2\text{O} + \text{NaOH}$			$\text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$		
Vol. Ag^2O	NaOH $\frac{n}{12}$	$K.10^6$	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{12}$	$K.10^6$
10 cc.	0 cc. 05	115	10 cc.	0 cc. 05	50.5
10	0 cc. 10	149	10	0 cc. 10	148
10	0 cc. 15	167	10	0 cc. 15	235
10	0 cc. 20	203	10	0 cc. 20	332
10	0 cc. 25	252	10	0 cc. 25	429
10	0 cc. 30	301	10	0 cc. 30	514



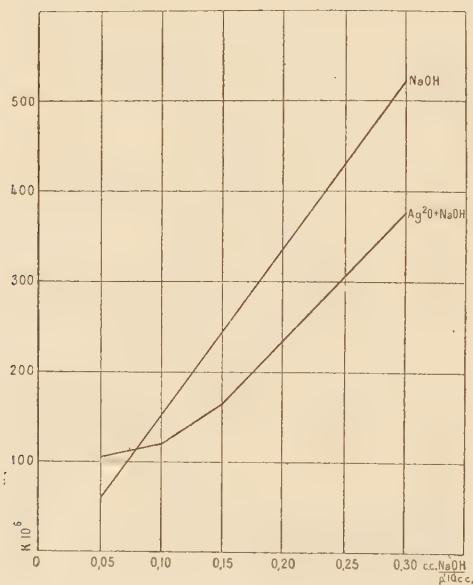
Les mesures des conductivités ont été faites à la température de 25° par la méthode du pont, avec le téléphone comme indicateur du zéro. On a employé de grandes électrodes en platine poli, pour éviter la cause d'erreur qu'introduit la condensation des alcalis à la surface des électrodes platinées et pour obtenir un minimum net.

II. — $\text{Ag}^2\text{O} = 0 \text{ gr. } 0542 \text{ } 0/00$ — $\text{K} = 69 \cdot 10^{-6}$

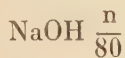
$\text{NaOH} \frac{n}{12}$

$0 \text{ cc. } 05 = 165 \cdot 10^{-6} \text{ gr. NaOH}$

$\text{Ag}^2\text{O} + \text{NaOH}$			$\text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$		
Vol. Ag^2O	$\text{NaOH} \frac{n}{12}$	$\text{K} \cdot 10^6$	Vol. H^2O	$\text{NaOH} \frac{n}{12}$	$\text{K} \cdot 10^6$
10 cc.	0 cc. 05	104	10 cc.	0 cc. 05	60
10	0 cc. 10	127	10	0 cc. 10	149
10	0 cc. 15	163	10	0 cc. 15	235
10	0 cc. 20	238	10	0 cc. 20	332
10	0 cc. 25	307	10	0 cc. 25	427
10	0 cc. 30	376	10	0 cc. 30	514

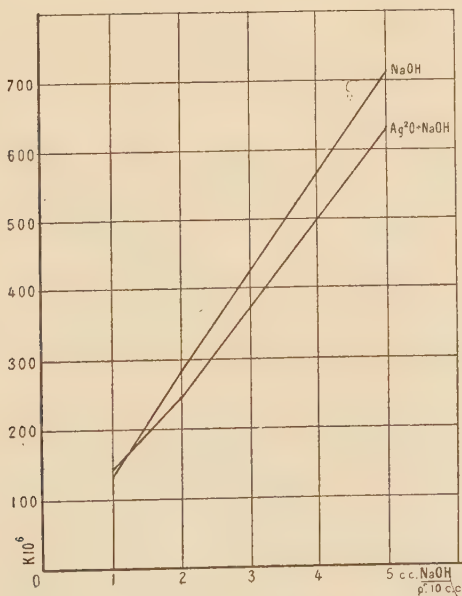


III. — $\text{Ag}^2\text{O} = 0 \text{ gr. } 05574 \text{ } 0/00$ — $K = 71.210 \cdot 10^{-6}$



1 cc. = $506 \cdot 10^{-6} \text{ gr. NaOH}$

$\text{Ag}^2\text{O} + \text{NaOH}$				$\text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$		
Vol. Ag^2O	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{80}$	$K \cdot 10^6$	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{80}$	$K \cdot 10^6$
10 cc.	9 cc.	1 cc.	136	19 cc.	1 cc.	133
10	8	2	244	18	2	281
10	7	3	370	17	3	428
10	6	4	500	16	4	561
10	5	5	640	15	5	708

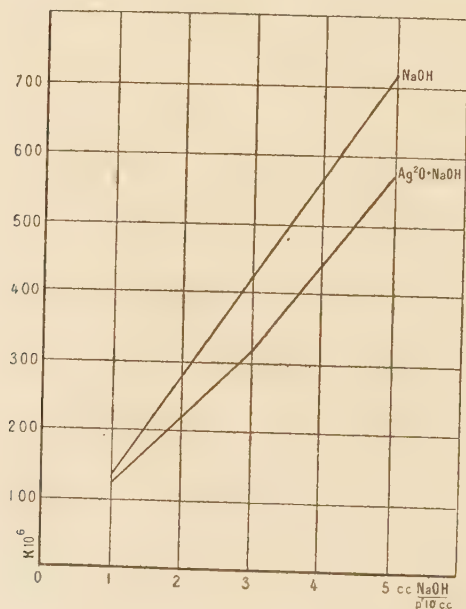


IV, — $\text{Ag}^2\text{O} = 0$ gr. 1066 0/00 — $K = 115.10^{-6}$



1 cc. = $500 \cdot 10^{-6}$ gr. NaOH

$\text{Ag}^2\text{O} + \text{NaOH}$				$\text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$		
Vol. Ag^2O	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{80}$	$K \cdot 10^6$	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{80}$	$K \cdot 10^6$
10 cc.	9 cc.	1 cc.	125	19 cc.	1 cc.	133
10	8	2	215	18	2	281
10	7	3	314	17	3	428
10	6	4	439	16	4	561
10	5	5	569	15	5	708

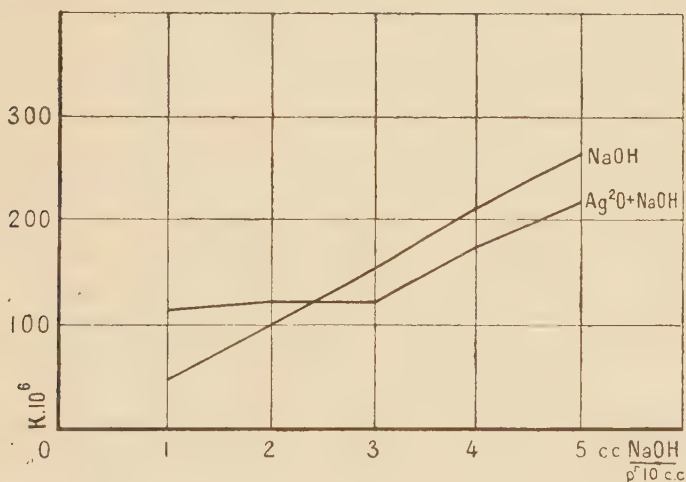


V. — $\text{Ag}^2\text{O} = 0 \text{ gr. } 1270 \text{ } 0/00$ — $K = 202.10^{-6}$

$$\text{NaOH} \frac{n}{200}$$

1 cc. = $200.10^{-6} \text{ gr. NaOH}$

$\text{Ag}^2\text{O} + \text{NaOH}$				$\text{NaOH} + \text{H}^2\text{O}$		
Vol. Ag^2O	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{200}$	$K.10^6$	Vol. H^2O	NaOH $\frac{n}{200}$	$K.10^6$
10 cc.	9 cc.	1 cc.	113	19 cc.	1 cc.	47
10	8	2	121	18	2	101
10	7	3	143	17	3	153
10	6	4	175	16	4	208
10	5	5	214	15	5	264



En résumé, la réaction physique entre les solutions diluées de soude et d'oxyde d'argent, qui aboutit à la formation d'un hydrosol, consiste dans une diminution du degré de dissociation de l'oxyde d'argent, par formation d'un complexe argentico-sodique.

Je ne crois pas que l'on connaisse jusqu'à présent un autre exemple de synthèse d'un hydrosol par un processus de cette nature. On peut cependant rapprocher ce cas de la préparation des colloïdes par les méthodes dites de condensation, où les micelles

prennent naissance par le groupement de molécules devenues libres du fait de la dissociation hydrolytique d'un composé binaire. C'est ce qui se passe dans l'hydrolyse du perchlorure de fer en solutions étendues; les molécules d'hydrate ferrique se condensent en micelles qui fixent à leur tour une partie de l'acide chlorhydrique libéré par la dissociation.

En diminuant, par addition d'un deuxième solvant, la solubilité d'une substance dans un solvant donné, on peut produire un hydrosol. Si à une solution alcoolique de soufre, on ajoute de l'eau goutte à goutte, à un certain moment la solution devient opalescente, puis le trouble augmente d'intensité à mesure que la dilution de la solution alcoolique devient plus grande.

Les molécules que l'action du solvant maintenait libres et distantes se sont rapprochées et groupées en particules, que l'ultra-microscope décele, et qui donnent au mélange les caractères d'un colloïde. Un phénomène du même ordre se passe lorsqu'on dilue une teinture résineuse (gomme-gutte, mastic, benjoin) dans l'eau; on peut se demander si la formation du colloïde argentique par l'action de la soude sur l'oxyde d'argent n'est pas due également à une insolubilisation de ce corps par l'alcali. Cela ne paraît pas être le cas. Si dans les réactions précédentes on augmente la quantité — ou la concentration — du liquide insolubilisant, on dépasse le but et on précipite le corps dissous au lieu de le maintenir en suspension colloïdale. Or, la soude en solution concentrée, donc peu dissociée, ne donne avec l'oxyde d'argent dissous, aucune réaction sensible; le phénomène que j'ai décrit doit donc être attribué à une condensation ionique, ne se manifestant que lorsque les corps mis en présence sont fortement ionisés.

Propriétés de l'hydrosol argentico-sodique. — Lorsqu'il est préparé en ajoutant à la solution d'oxyde d'argent une quantité très faible de soude, de façon à ce que la concentration soit environ $\frac{n}{2000}$, l'hydrosol argentico-sodique est un liquide opalescent, diffusant fortement la lumière, contenant une quantité énorme de particules ultra-microscopiques. Traité par les électrolytes, les granules colloïdaux se déposent; la centrifugation les sépare également. Congelé, il fournit un liquide intermicellaire exempt d'oxyde d'argent. En outre, il est stable, et le caractère colloïdal persiste pen-

dant plusieurs mois. Il subit pourtant la précipitation spontanée, comme cela arrive d'ailleurs pour les électro-hydrosols. A ne considérer que les caractères que je viens d'examiner, l'hydrosol argenticosodique ne se différencie pas qualitativement d'un colloïde d'argent quelconque. Cependant, cet hydrosol n'est durable, en l'absence de toute cause précipitante, que si les conditions où il s'est formé ne se sont pas modifiées.

En effet, si on dialyse le colloïde, sur sac de collodion par exemple, il passe d'abord de la soude, puis peu à peu l'opalescence du liquide s'atténue, disparaît et finalement de l'oxyde d'argent traverse le dialyseur. La destruction du colloïde est bientôt complète.

Un hydrosol argenticosodique, préparé avec une solution d'oxyde d'argent titrant 0 gr. 1296 Ag^2O 0/00 et une solution de soude à 0 gr. 0534 NaOH 0/00, avait une conductivité égale à 234.10^{-6} ; soumis à la dialyse, il présenta la succession des phénomènes que je viens d'indiquer, et au bout de 40 heures l'état colloïdal avait complètement disparu, la conductivité s'était abaissée à 12.10^{-6} .

La dialyse, suivie avec soin, permet cependant d'éliminer une partie de la soude, et interrompue à temps, d'obtenir un hydrosol, purifié, mais il n'en reste pas moins vrai que les micelles de l'hydrosol argenticosodique sont extrêmement fragiles et que la destruction de l'état colloïdal par dialyse a lieu avec une grande vitesse.

Composition des granules isolés de l'hydrosol argenticosodique. — On peut isoler ces granules par précipitation électrolytique et centrifugation, mais la centrifugation prolongée suffit à elle seule et c'est par ce moyen que j'ai séparé les granules dont l'analyse est rapportée plus loin.

Chacun des échantillons a été retiré de deux litres d'une solution d'oxyde d'argent traitée par des doses croissantes de soude $n/2$ pure (action du sodium sur l'eau distillée).

Les granules séchés à 100° se présentent sous l'aspect d'une poudre jaune brun ou grise; traités à chaud par l'eau distillée ils abandonnent à ce liquide une petite quantité d'oxyde d'argent.

Le tableau suivant donne la composition des mélanges d'oxyde d'argent et de soude, ainsi que la conductivité de l'hydrosol et du

liquide intermicellaire après séparation des granules par centrifugation :

Solution de Ag ²⁰ titrant 0 g. 071 0/00	Concentration du mélange en NaOH	Hydrosol K.10 ⁶	Liquide intermicellaire de centrifugation K.10 ⁶
2000 cc.	n 2000	102	99
2000	n 1000	160	133
2000	n 660	261	222
2000	n 500	371	289
2000	n 400	492	410

Les chiffres des deux dernières colonnes font ressortir la conductivité propre des micelles, qui n'est pas négligeable comme dans les électro-hydrosols. Cela montre que dans l'hydrosol, la liaison entre l'oxyde d'argent et la soude est relativement lâche, puisque cette dernière, même fixée sur les micelles, participe à la conduction du liquide. Ce fait concorde d'ailleurs avec la destruction facile du colloïde par la dialyse.

Les granules isolés des hydrosols, dans l'ordre du tableau précédent, ont fourni les teneurs suivantes en argent :

Poids des granules en expérience	Argent trouvé	Argent pour 100 de granules
0 gr 0302	0 gr 02700	89,40
0 0294	0 02275	77,41 ¹
0 0460	0 04025	87,50
0 0458	0 04000	85,17
0 0470	0 03825	83,50

De ces chiffres on peut conclure :

1° Que les granules du colloïde argentico-sodique ont une composition complexe ;

1. Ce résultat est douteux, les granules ayant donné une solution trouble dans l'acide nitrique et paraissant souillés par une impureté introduite pendant leur manipulation.

2° Qu'ils renferment de l'oxyde d'argent uni à de la soude ;

3° Que leur composition varie avec la quantité de soude mise en expérience ;

4° Que leur teneur en argent est d'autant plus grande que l'hydrosol a pris naissance en présence d'une quantité moindre de soude.

La composition de ces granules est donc fonction de la composition du liquide intermicellaire.

Rapport du colloïde argentico-sodique avec les électro-hydrosols d'argent. — La réaction que je viens d'étudier permet de donner l'explication de l'influence qu'exerce la soude sur la composition des électro-hydrosols d'argent. J'ai montré précédemment (page 83) que la soude introduite à l'état de traces dans l'eau avant la préparation des colloïdes par l'arc électrique, donne un hydrosol qui contient peu ou pas d'argent dissous dans le liquide intermicellaire. Dans ce cas, la soude transforme, au fur et à mesure de sa formation, l'oxyde d'argent, en hydrosol argentico-sodique, les micelles de cet hydrosol se fixent sur les micelles argentiques ou restent libres à côté d'elles, mais sont dans tous les cas entraînées avec les premières dans la séparation des éléments du colloïde soit par précipitation électrolytique, soit par congélation.

Un électro-hydrosol d'argent préparé en présence de la soude n'est donc pas plus pur que celui qui est formé dans l'eau distillée, il est seulement plus colloïdal, quant à l'argent, et d'une constitution encore plus complexe.

CHAPITRE II

FORMATION D'HYDROSOLS PAR ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'HYDROSOL ARGENTICO-SODIQUE

(HYDROSOLS Ag_x)

L'oxyde d'argent, sec ou humide, décompose l'eau oxygénée avec une violence d'autant plus grande que sa concentration est plus élevée. Il se fait de l'eau et il se dégage de l'oxygène.

Cette réaction signalée pour la première fois par Thénard¹ a été étudiée en détail, surtout par M. Berthelot². Le dernier mémoire de ce savant établit que la réaction se fait en trois phases :

1° Un mélange d'azotate d'argent et de potasse en solutions étendues (1 mol. pour 4 litres d'eau) et en quantités strictement équivalentes, étant additionné, sans agitation, d'une solution d'eau oxygénée, contenant une quantité d'oxygène disponible rigoureusement égale à celle de Ag^2O , s'il ne se produit pas d'élévation de température, on voit, sans dégagement gazeux immédiat, la poudre changer de couleur et devenir noire. Il s'est formé un peroxyde d'argent Ag^3O^2 , ou mieux son hydrate. Ce corps est très instable, et au bout de quelques minutes il commence à dégager de l'oxygène. Le dégagement diminue d'ailleurs bientôt d'intensité, mais il se poursuit lentement à froid ou s'exagère sous l'influence de la chaleur, et finalement on a une poudre grisâtre qui est un mélange d'oxyde d'argent et d'argent métallique.

2° Pour Berthelot, dès que le dégagement d'oxygène, à l'exception de quelques bulles rares et intermittentes, est arrêté, on a atteint une deuxième phase de stabilité, plus prolongée que la première et qui correspond à la formation d'une sesquioxyde d'argent Ag^4O^3 .

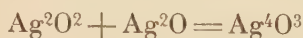
L'oxyde Ag^4O^3 ne fut pas, à proprement parler, isolé par

1. Thénard, *Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 94, 1818.

2. Berthelot, *Ann. de Chim. et de phys.*, t. XXIII, p. 52, 1901.

M. Berthelot, il signala uniquement que ce composé se présente en flocons noirs hydratés qui, traités tout de suite par l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène. Les acides l'attaquent en donnant une émulsion brune qui traverse les filtres, mais ils ne tardent pas à le dissoudre.

Il semble que cet oxyde soit une combinaison ou un mélange en équilibre transitoire :



3° Le système de la deuxième phase ne subsiste pas longtemps, il se détruit peu à peu et dégage son excès d'oxygène.

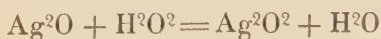
La succession de ces phénomènes est d'ailleurs réglée par des conditions expérimentales assez étroites. Il est exact que dans les premières phases la quantité d'oxygène dégagé par l'eau oxygénée en présence de l'oxyde d'argent, la réaction ayant lieu en milieu neutre ou au contact d'un excès d'alcali, est égale à la quantité d'oxygène que peut fournir l'eau oxygénée employée. Mais il peut pourtant se dégager un excès d'oxygène en présence d'un excès d'oxyde d'argent surtout si le mélange est fait dans un ordre relatif tel que le peroxyde tende à se produire dès le début.

Le mélange $3 \text{AzO}^3\text{Ag} + \text{H}^2\text{O}^2$, préparé d'avance, puis versé dans 3KOH , a fourni 65 cc. d'oxygène au lieu de 56 que pouvait donner l'eau oxygénée. Avec $4 \text{AzO}^3\text{Ag} + \text{H}^2\text{O}^2$, versés dans 4KOH , on a eu 66 cc. et 69 cc. d'oxygène au lieu de 56.

L'excès d'oxygène dégagé dans ce cas suppose la participation de l'oxyde à la réaction, au delà de la limite que Berthelot lui assignait dans ses premières expériences. Cela arrive lorsque l'oxyde d'argent « prend naissance dès le début en excès par rapport à l'oxygène, soit d'une façon définitive, soit même locale et temporaire, particulièrement en présence d'un excès d'alcali libre. Dans ces conditions, une portion de cet oxyde peut fournir de l'oxygène libre. L'oxygène se produit directement aux dépens du protoxyde ou plutôt par suite de la décomposition du sesquioxyde en résultant ».

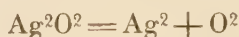
La réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent est donc un phénomène complexe dont les différentes phases peuvent être représentées par les équations suivantes :

On a tout d'abord :

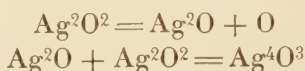


Le bioxyde formé ne possède qu'une existence éphémère, il donne deux réactions :

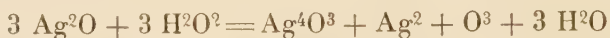
1° Une partie subit une décomposition complète :



2° Une autre partie donne de l'oxyde d'argent, qui se combine au bioxyde pour fournir le sesquioxyde :



L'équation totale :



représente l'ensemble des phénomènes jusqu'à la fin de la deuxième phase.

Cette deuxième phase ne se produit pas d'une manière régulière et le phénomène est susceptible de se compliquer par la décomposition du sesquioxyde en oxyde et oxygène :



En outre, dans les réactions brusques ou accompagnées d'une élévation locale ou subite de température, on observe, dit M. Berthelot, une décomposition plus profonde qui tend vers la réaction totale :



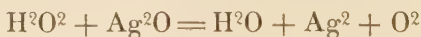
Les propriétés exothermiques de l'eau oxygénée rendent compte de la diversité du phénomène.

En effet, la décomposition :



dégage + 21.7 cal.

Cette énergie est suffisante pour déterminer la décomposition spontanée de l'oxyde d'argent, car :



dégage (21,7 — Q) cal.

et Q, chaleur de formation de l'oxyde d'argent varie de 5 à 9 cal.

« Une semblable multiplicité de réactions, déterminables dans un sens ou dans l'autre par des influences en apparence légères qui les amorcent dans un sens ou dans un autre, se manifeste continuellement dans l'étude des matières explosives. »

La réaction précédente a lieu avec l'oxyde d'argent sec ou humide, employé en nature, indifféremment en milieu neutre ou en milieu alcalin.

Il n'en est pas de même si, au lieu d'agir avec des masses de réactifs, on procède avec des liqueurs diluées. Les phénomènes sont alors sensiblement différents.

Une solution d'oxyde d'argent dans l'eau, additionnée d'une solution d'eau oxygénée de concentration moyenne, 10 vol. par exemple, donne un dégagement d'oxygène sans changement notable dans l'aspect du mélange. Mais si avant de verser l'eau oxygénée on a fait tomber dans la solution d'oxyde d'argent quelques gouttes de soude pure, de manière à constituer l'hydrosol argentico-sodique, l'allure de la réaction est complètement modifiée sur deux points :

1° La décomposition de l'eau oxygénée devient excessivement violente ;

2° Le liquide prend instantanément une couleur plus ou moins foncée et présente toutes les propriétés des hydrosols.

Ces hydrosols ont en outre un caractère qui leur donne un intérêt spécial, ils présentent, suivant les circonstances, des couleurs extrêmement variées. Je les désignerai, pour abrégé, sous le nom d'hydrosols Agx.

La décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent en solution diffère donc de la décomposition par l'oxyde solide dont le mécanisme vient d'être exposé. En milieu neutre ou alcalin elle se poursuit, dit Berthelot, avec les mêmes conséquences, et le terme en reste constant.

En solution, l'oxyde d'argent fournit-il les trois phases que nous avons décrites. C'est une chose difficile à dire étant données les très petites quantités de substances mises en réaction. Mais cependant il est possible de constater qu'au terme de la réaction le liquide contient de l'argent métallique. Il est donc probable qu'à un moment donné il s'est formé — au début sans doute — le peroxyde Ag^2O^2 ou son hydrate $\text{Ag}^2(\text{OH})^4$. Ce dernier composé étudié par Weltzien ¹ serait détruit par la soude, avec formation d'argent et dégagement d'oxygène :



1. Weltzien, *Liebig's Annalen*, 142-105, 1867.

On sait d'autre part que l'eau oxygénée, en milieu alcalin, possède des propriétés réductrices sur les oxydes métalliques. Ces propriétés ne seraient dues qu'à la formation, en milieu alcalin, de superoxydes transitoires, dont la présence des ions OH, en diminuant la stabilité de H_2O_2 , rend la production plus active et plus rapide qu'en milieu neutre. Mais les peroxydes, à leur tour, sont rapidement décomposés, comme le peroxyde d'argent de Berthelot.

Dans le cas particulier des solutions diluées, l'argent réduit se trouve en particules extrêmement ténues et par conséquent dans les conditions pour former un hydrosol.

L'ordre dans lequel on mélange les substances actives ne modifie pas le terme de la réaction. On peut donc considérer les hydrosols qui en résultent, comme produits par l'action de l'eau oxygénée sur l'hydrosol argéntico-sodique. J'ai montré précédemment, que la soude provoque dans la solution d'oxyde d'argent une condensation, un groupement des molécules qui aboutit à la formation de micelles. De ce fait la conductivité électrique du mélange des deux substances subit une diminution par raison physique.

La conductivité des hydrosols Ag_x est également plus petite que celle des hydrosols argéntico-sodiques d'où ils proviennent. Cette diminution de conductivité traduit les transformations chimiques survenues dans le système sous l'action de l'eau oxygénée, et témoigne de l'existence d'un nouveau groupement micellaire.

Voici des exemples :

	K10 ⁶
1° Solution d'oxyde d'argent	42
» » » + NaOH	397
» » » + NaOH + H_2O_2	318
2° Solution d'oxyde d'argent	32
» » » + NaOH	155
» » » + NaOH + H_2O_2	145

Comme je l'ai fait à propos de l'hydrosol argéntico-sodique, j'examinerai la sensibilité de la réaction qui leur donne naissance, avant d'étudier les propriétés et la composition des micelles des hydrosols Ag_x .

Sensibilité de la réaction. — La sensibilité de la réaction

de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent dissous, en présence de la soude, pour former des micelles colloïdales, a été déterminée macroscopiquement par l'apparition du phénomène de Tyndall dans 20 cc. de solutions d'oxyde d'argent à titre décroissant, additionnées de 1 cc. de soude diluée, et traitées par 1 goutte d'eau oxygénée pure à 10 volumes.

Dans le tableau suivant on a noté les résultats de quelques essais. O indique que le phénomène de Tyndall n'est pas visible, et T qu'il est nettement positif :

Ag ² O pour 1000 cc.	NaOH $\frac{n}{100}$	H ² O ² 10 vol.	NaOH $\frac{n}{25}$	H ² O ² 10 vol.
10 milligr.	O	T	T	T
5 milligr.	O	T	T	T
2,5 milligr.	O	T	O	T
1 milligr.	O	O	O	T
0,5 milligr.	O	O	O	T

On voit donc :

1° Que dans une solution contenant 2 milligr. 5 d'oxyde d'argent pour 1000, l'eau oxygénée donne une réaction macroscopiquement visible, en présence de la soude à la concentration $n/100$;

2° En portant la soude à la concentration $n/25$, la réaction est positive à 0 milligr. 5 d'oxyde d'argent par litre.

En rapprochant ce chiffre du résultat donné page 115 quant à la sensibilité de la formation de l'hydrosol argentico-sodique, on voit que l'eau oxygénée prenant part à la réaction rend celle-ci 14 fois plus sensible.

En outre si l'on examine à l'ultra-microscopique les liquides ne donnant qu'un phénomène de Tyndall si léger qu'on l'a noté comme nul dans les expériences, on constate qu'ils contiennent des particules très mobiles. La formation des micelles argentiques par cette réaction chimique est donc d'une sensibilité considérable.

Propriétés des hydrosols d'argent Agx. — Les hydrosols d'argent préparés par l'action de l'eau oxygénée sur l'hydrosol argentico-sodique, présentent tous les caractères des colloïdes.

Ce sont des liquides très colorés, peu transparents, d'aspect fortement trouble par réflexion. Dans le champ électrique, leurs particules se déplacent vers le pôle positif. Traités par les électrolytes, ils flocculent ; soumis à la dialyse, ils abandonnent à la longue toute la soude qu'ils contenaient au moment de leur formation et leur conductivité atteint l'ordre de grandeur de celle des électro-hydrosols.

A ne s'en tenir qu'à ces caractères, ils ne se différencient donc pas de ces derniers d'une manière sensible.

Mais si l'on en poursuit l'examen, on s'aperçoit que leur constitution les en éloigne. En effet, la réaction qui leur a donné naissance étant terminée, c'est-à-dire tout l'oxygène libérable de l'eau oxygénée s'étant dégagé, ils ne contiennent plus de trace d'argent dans le liquide intermicellaire. A ce titre ce sont donc des colloïdes purs : le rapport $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}}$ étant toujours égal à zéro.

La dialyse même prolongée n'en élimine pas d'argent.

Enfin un autre caractère, c'est la gamme variée de couleurs et de teintes que l'on peut obtenir en partant de la même solution d'oxyde d'argent, et qui donne dans des conditions jugées qualitativement les mêmes, des nuances bleu franc, ou bleu violet, ou violet ; d'autres fois, rose, rose rouge, cuivre, brun, etc.

Il existe une préparation de l'argent colloïdal par une méthode chimique qui conduit elle aussi à des hydrosols de couleurs excessivement variées. C'est la réduction de la solution d'oxyde d'argent à 50-60° par l'hydrogène, étudié spécialement par Kohlschütter¹ :



qui, d'après cette équation très simple, devrait donner un hydrosol pur, exempt d'électrolytes. Mais la réduction de l'oxyde d'argent dissous, par l'hydrogène, n'est jamais complète et l'on obtient finalement un hydrosol contenant à côté des particules colloïdales un taux d'argent dissous, variable suivant les circonstances.

De plus, les couleurs de ces hydrosols sont très variées : les unes se tiennent dans la gamme des bruns et des jaunes-bruns, les autres sont roses, rouges, violacés, violets et même bleus. Le parallélisme est complet avec les hydrosols que j'étudie.

1. Kohlschütter, *Z. f. Elektr.* (14), 49-63, 1908.

Kohlschütter a cherché tout d'abord à expliquer ce phénomène par l'influence de la matière des vases où s'opère la réduction. Il remarqua, en effet, que les hydrosols préparés dans du verre ordinaire ou dans du quartz sont jaunes bruns, tandis que dans le verre d'Iéna ils sont rouges, violets ou bleus. Or, les verres étant tous solubles dans l'eau, on pouvait penser que les sols contiendraient une certaine quantité des éléments solubles du verre et en particulier de la silice, et que celle-ci influerait sur la couleur. Pour vérifier cette hypothèse, Kohlschütter dosa la quantité de silice contenue dans 3 sols, de couleurs différentes, préparés dans des vases différents. La quantité de silice pour 1000 était sensiblement la même :

Hydrosol	Préparé dans	SiO ² 0/00
jaune brun	verre ordinaire	gr 0,0056
rouge violet	verre d'Iéna	0,0056
bleu d'acier	verre d'Iéna	0,0120
brun	quartz	0,0064

En outre, « une solution de verre » préparée par lessivage du verre ordinaire pulvérisé servit, au lieu d'eau distillée, à la préparation d'un sol dans un ballon de verre d'Iéna et l'hydrosol eut la couleur caractéristique que donne le verre d'Iéna (bleu). De ces résultats l'auteur conclut que les faits ne prouvent pas que la substance dissoute du verre soit la cause de la couleur différente des sols préparés dans les différents vases. Il reconnaît cependant que si l'addition d'alcali dilué ou de solution de verre à un sol ne peut en déterminer le changement de couleur, une trace de soude ajoutée avant la réduction donne dans un verre d'Iéna, un sol brun rouge sombre (au lieu du sol bleu).

Kohlschütter est amené à rechercher autre part la cause de la coloration des sols d'argent préparés par sa méthode. En examinant toute une série d'échantillons pour lesquels il détermina le rapport entre la quantité d'argent à l'état colloïdal et la quantité dissoute, il remarqua : 1° que la teneur en argent ne peut pas être cause de la différence de couleur ; 2° que par contre, tous les hydrosols pour lesquels la valeur du rapport oscille autour de 1 sont jaune brun, tandis que lorsque ce même rapport va de 3 à

20 les sols auxquels ils se rapportent ont des couleurs « bariolées », rouges, violettes, bleues.

Il tire de là cette conclusion que « le rapport dans lequel sont l'oxyde et l'argent colloïdal proprement dit, détermine la couleur du sol ; la quantité de l'oxyde combiné au colloïde est grande et à peu près constante pour les sols jaunes-bruns, tandis qu'elle est petite est oscillante pour les sols « bariolés ». D'autre part, Kohlschütter admet que le rapport en question est déterminé par la paroi des vases sur laquelle la réduction a lieu, de sorte que c'est en somme à cette action physique, qu'est due, en dernière analyse, la coloration du sol. La réduction de l'oxyde d'argent par l'hydrogène se passant dans le système hétérogène, au voisinage de la paroi, la vitesse de la réaction et la composition des micelles qui en résultent seraient influencées par la valeur du rapport : $\frac{\text{surface de la paroi}}{\text{volume}}$, de sorte que plus on augmente la surface, plus la

quantité d'argent réduit est grande. On peut se demander jusqu'à quel point ces interprétations du phénomène en question sont exactes. La lecture du mémoire de Kohlschütter laisse l'impression que l'auteur cherche de plusieurs côtés l'explication de la coloration des sols, et lorsque, après avoir fait intervenir les causes dont je viens de parler, il envisage l'hypothèse de l'influence de la grosseur des particules, c'est pour l'abandonner aussitôt et pour conclure finalement qu'il n'est pas improbable que la cause de la différence de coloration doive être cherchée beaucoup plus dans la composition chimique du colloïde que dans la grosseur des particules.

A vrai dire, la proposition est réversible, et, en l'absence de mesures, on ne peut pas affirmer que la composition chimique n'influe pas sur la grosseur des particules, auquel cas les deux causes seraient solidaires et auraient une part réciproque à la coloration des hydrosols.

Enfin, il est hors de doute que dans la réaction interviennent toute une série de causes secondaires impossibles à dépister et qui ont sur la marche du phénomène une influence certaine. On les rencontre dans la réduction de l'hydrosol argentico-sodique par l'eau oxygénée et c'est pourquoi j'ai résumé les expériences de Kohlschütter qui concordent sur certains points avec celles que j'ai faites moi-même.

La coloration des hydrosols Agz est très variable, avec le même oxyde d'argent ; j'ai recherché, en première ligne, quelle pouvait être la relation entre la couleur et l'alcalinité du mélange où naissaient les granules. Ce sont les résultats de ces essais que je rapporte dans les tableaux suivants, où on trouve avec les conditions de l'expérience les propriétés optiques de l'hydrosol formé, qui sont, on le verra, prépondérantes.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOUDE SUR LA COULEUR
DE L'HYDROSOL Agz.

Solution d'oxyde d'argent titrant 0 gr. 0695 Ag²O 0/00

NaOH $\frac{n}{4}$. 1 goutte = 1/2 milligr. NaOH

H²O² à 2/100 1 goutte = 1 milligr. H²O²

Ag ² O	NaOH $\frac{n}{4}$	H ² O ² à 2/100	Couleur par réflexion	Couleur par transparence
10 cc.	1 goutte	1 gtte	gris cendré	bleu foncé
10	2 —	1 —	gris cendré	violacé
10	3 —	1 —	gris foncé	violet foncé
10	4 —	1 —	gris foncé	violet clair
10	5 —	1 —	gris sale	bleu-gris sale
10	6 —	1 —	—	—
10	7 —	1 —	—	—
10	8 —	1 —	—	—

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'EAU OXYGÉNÉE
(même solution que précédemment)

Ag ² O	NaOH $\frac{n}{4}$	H ² O ² à 2/100	Couleur par réflexion	Couleur par transparence
10 cc.	1 goutte	1 gtte	gris sale	bleu pervenche
10	1 —	2 —	—	—
10	1 —	3 —	—	—
10	1 —	4 —	—	—
10	1 —	5 —	—	—
10	1 —	6 —	—	—
10	1 —	7 —	—	—
10	1 —	8 —	—	—

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION D'OXYDE D'ARGENT

1° Solution d'oxyde d'argent titrant 0 gr. 0812 Ag²O 0/00

Ag ² O	NaOH $\frac{n}{4}$	H ² O ² 1/200	Couleur par diffusion	Couleur par transparence
10 cc.	1 gtte	1 gtte	gris clair	bleu pâle
10	2 —	—	gris foncé	bleu foncé
10	3 —	—	—	bleu foncé
10	4 —	—	—	bleu violacé foncé
10	5 —	—	—	—
10	6 —	—	—	bleu-violet clair
10	7 —	—	—	—
10	8 —	—	—	—
10	9 —	—	—	—
2° Solution Ag ² à 0,046 p. 1000				
10 cc.	1 gtte	1 gtte	gris cendre	bleu pâle
10	2 —	1 —	—	bleu foncé
10	3 —	1 —	—	bleu gris clair
10	4 —	1 —	—	—
10	5 —	1 —	—	bleu violacé
10	6 —	1 —	—	bleu-violet
10	7 —	1 —	—	violet
10	8 —	1 —	—	—
10	9 —	1 —	—	—
10	10 —	1 —	—	bleu violacé

L'examen de ces tableaux montre que la coloration des hydrosols Agx ne dépend ni de la concentration de la solution d'argent, ni de la quantité d'eau oxygénée, et que, toutes choses étant égales, elle varie avec la concentration du mélange en soude.

Les hydrosols formés en présence de peu de soude sont bleus plus ou moins pâle; par réflexion, ils sont gris avec des reflets roux. A mesure que la concentration en soude augmente, la couleur tend à devenir violette et même rouge.

L'influence de la soude et par conséquent de la composition du liquide intermicellaire ne fait aucun doute. Cependant, il y a une autre cause qui fait varier la coloration : c'est l'âge de la solution d'oxyde d'argent. Les solutions récentes donnent une gamme de

couleurs excessivement riches où on retrouve les teintes brunes et jaunes de Kohlschütter et les couleurs restant toujours fonction de la concentration sodique.

Voici par exemple deux séries d'hydrosols faits avec deux solutions récentes d'Ag²O de concentrations différentes, dans les conditions précédentes :

1° Solution d'oxyde d'argent : 0 gr. 0750 Ag²O 0/00

Ag ² O	NaOH	H ² O ²	Couleur par diffusion	Couleur par transparence
10 cc.	1 gtte	1 gtte	gris verdâtre	violet foncé
10	2 —	1 —	gris brun	violet rose
10	3 —	1 —	—	rose rouge
10	4 —	1 —	—	rose cuivre
10	5 —	1 —	—	rouge cuivre
10	6 —	1 —	—	acajou
10	7 —	1 —	—	brun rouge

2° Solution d'oxyde d'argent : 0 gr. 0375 Ag²O 0/00

Ag ² O	NaOH	H ² O ²	Couleur par diffusion	Couleur par transparence
10 cc.	1 gtte	1 goutte	gris vert	bleu violacé
10	2 —	2 —	gris métallique	gris violet
10	3 —	3 —	—	—
10	4 —	4 —	—	—
10	5 —	5 —	—	violet clair
10	6 —	6 —	gris brun	violet rose rosé
10	7 —	7 —	—	rose

Les solutions anciennes ne donnent jamais les colorations violet clair, rouge cuivre, rose, que l'on produit avec les solutions récentes. D'ailleurs l'influence de la soude reste avec ces dernières toujours la même, c'est-à-dire que les solutions sont d'autant plus bleues qu'il y a moins de soude et tendent vers les nuances du rouge ou du brun à mesure que la concentration en alcali augmente.

Comment intervient l'âge de la solution dans la production du phénomène ? C'est une question à laquelle il ne paraît pas facile de répondre. Pourtant on a trouvé que la conductivité électrique des

solutions d'oxyde d'argent baisse avec le temps, il se produit donc, lentement, dans ces solutions, une modification dans la dissociation des ions ; il se peut que des solutions récentes, dissociées au maximum, offrent les molécules dans un état qui influence leur groupement ultérieur en micelles et par conséquent la couleur du colloïde.

Composition chimique des hydrosols Ag α . — Les hydrosols Ag α ne contiennent pas d'argent dans le liquide intermicellaire. Pour étudier la composition de leurs granules, j'ai préparé une série de 7 colloïdes, en traitant des prises de 2 litres d'une solution d'oxyde d'argent par des quantités croissantes de soude pure (de 10 à 70 cc. d'une solution n/10) et en soumettant chaque mélange à l'action de 1 cc. d'une solution d'eau oxygénée pure titrant 10 volumes.

Au bout de 24 heures, la décomposition de l'eau oxygénée est totale.

Pour séparer les granules de ces hydrosols, on ne peut pas employer la précipitation par les électrolytes, car les granules entraînent, en présence de la soude, une grande quantité de l'ion précipitant et le produit obtenu ne répond pas aux micelles, telles qu'elles existent dans l'hydrosol.

On doit donc se borner à centrifuger longuement le colloïde, ce qui fournit d'ailleurs une quantité de granules suffisante pour l'analyse.

Ces granules sont des poudres d'une couleur grise plus ou moins foncée. Calcinés ils dégagent de l'oxygène et abandonnent un résidu d'argent impur. L'analyse comporte quelques particularités. Un poids donné de granules desséchés à l'étuve à 100-100° est calciné dans une capsule en platine. La perte de poids donne la teneur en oxygène. Le résidu de la calcination repris par un peu d'acide nitrique est titré cyanimétriquement, ce qui fournit la quantité d'argent qu'il renferme. La somme de ces deux nombres représente le poids de composé argentique existant dans la prise d'essai. On peut alors envisager la composition des granules de deux façons :

- 1° En évaluant la teneur en argent pour 100 des granules totaux ;
- 2° En rapportant cette teneur au composé argentique seul.

Les résultats des analyses effectuées sur les 7 hydrosols Ag α sont consignés dans le tableau suivant :

Couleur de l'hydrosol Agx.	Poids en expérience		Ag. trouvé	Ag. o/o	
	granules totaux	fraction argentique		granules totaux	fraction argentique
	gr	gr	gr		
bleu clair	0,0270	0,02284	0,02280	88,10	99,86
bleu foncé	0,0826	0,03186	0,03176	38,40	99,60
bleu violacé	0,1094	0,03200	0,03100	30,70	96,87
violet	0,1004	0,03570	0,03450	31,50	96,62
violet rouge	0,0766	0,02590	0,02350	30,60	90,73
violet rouge	0,0326	0,02105	0,01925	59,05	91,90
violet brun	0,0244	0,01635	0,01475	60,40	90,10

La composition chimique des granules isolés par centrifugation des hydrosols Agx, varie avec la couleur de ces hydrosols, qui elle-même est fonction de la quantité de soude en présence de laquelle l'hydrosol a pris naissance.

Les granules représentent des composés d'adsorption, une certaine quantité de soude étant fixée sur les micelles argentiques elles-mêmes. Celles-ci contiennent d'autant plus d'argent que la réaction a eu lieu en présence de moins de soude.

Si l'on exprime la teneur en argent pour 1000 des granules totaux, on voit que celle-ci est maximum en présence de peu de soude (NaOH n/2000), puisqu'elle diminue à mesure que la soude augmente pour atteindre un minimum (NaOH n/330), elle remonte ensuite avec la teneur en soude, ce qui veut dire que l'adsorption de la soude par les micelles argentiques est, dans une très large limite, d'autant plus petite que la concentration du milieu en NaOH est plus grande.

Si l'on ne considère que la partie argentique des granules, on voit que dans les trois derniers échantillons, formés en présence de la plus grande quantité de soude, la teneur pour 100 en argent correspond à celle qu'aurait un oxyde supérieur. Le sesquioxyde Ag_2O_3 de Berthelot renferme, en effet, 90 % Ag. Sans vouloir en tirer un argument en faveur de l'existence de cet oxyde le fait mérite cependant d'être signalé, car il montre, à l'égal de ce qui a été dit au sujet de la composition chimique des granules des électro-hydrosols, combien est étroit le lien entre l'argent colloïdal et les oxydes de ce métal.

Les granules des hydrosols Agx sont donc des formations com-

plexes, dont la composition centésimale est fonction de la composition chimique du liquide dans lequel ils prennent naissance.

Les hydrosols Agx, bien que ne contenant pas d'argent dissous dans le liquide intermicellaire, représentent, comme les électro-hydrosols, non pas des suspensions d'argent pur dans l'eau, mais des hydrosols à micelles argentiques.

QUATRIÈME PARTIE

RAPPORTS ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HYDROSOLS D'ARGENT ET LEURS PROPRIÉTÉS

CHAPITRE I

CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES

Parmi les propriétés physico-chimiques les plus saillantes des hydrosols préparés par la pulvérisation électrique, il faut placer l'action qu'ils exercent sur l'eau oxygénée.

G. Bredig¹ et ses collaborateurs ont longuement étudié cette action et il découle de leurs travaux que les hydrosols se comportent comme des « ferments anorganiques », en ce sens qu'ajoutés à l'eau oxygénée à des doses extrêmement faibles, ils en augmentent, dans des proportions très grandes, la vitesse de décomposition. Ils agissent comme des catalyseurs.

A vrai dire, c'est surtout au platine qu'échoit cette propriété, car, seul dans la série des électro-hydrosols, il est capable d'accélérer d'une façon importante, en milieu neutre ou acide, la décomposition de l'eau oxygénée. L'argent colloïdal n'est, à ce titre, qu'un

1. G. Bredig et Müller von Berneck, *Z. f. phys. Chem.*, 30258-353. — C. Bredig, *Anorganische Fermente*. Leipzig, 1901.

très faible catalyseur. La décomposition de l'eau oxygénée par ce colloïde ne devient rapide que si le mélange des deux liquides est additionné d'une petite quantité de soude.

La catalyse de l'eau oxygénée par les colloïdes d'argent a été étudiée en détail par Mc. Intosh, dont les expériences entreprises à l'instigation de G. Bredig sont réunies dans un mémoire « Inorganic ferments »¹ sur lequel je reviendrai ultérieurement.

L'eau oxygénée, corps éminemment instable, se décompose sous des influences nombreuses en eau et en oxygène. Les oxydes métalliques, les ferments organiques, les poussières, etc., la dissocient sans paraître prendre part au phénomène autrement que du fait de leur présence. Si l'on compare cette décomposition de l'eau oxygénée, qualitativement et quantitativement, avec une réaction fermentaire (inversion du saccharose par l'invertine, dédoublement de l'amygdaline par l'émulsine, etc.) on constate que les deux phénomènes ont un grand nombre de points de ressemblance, ce qui a permis à Schönbein de donner à la catalyse de l'eau oxygénée le nom « d'Original de toutes les fermentations ».

Pour une raison similaire, Bredig appelle le platine colloïdal : « Modèle des ferments ». Si l'on admet que le ferment ne participe pas chimiquement à la réaction, et que dans le système hétérogène constitué par le corps fermentescible et le ferment colloïdal, seule la concentration du premier varie au cours du processus ; le platine, en milieu neutre ou acide, se comporte réellement comme un ferment.

En effet : 1° Le platine colloïdal décompose l'eau oxygénée à des concentrations infiniment faibles, 1 gr. atome de platine dilué dans 70 millions de litre d'eau catalyse encore l'eau oxygénée à une dose des millions de fois plus grande.

2° Toutes les causes physiques ou chimiques qui peuvent influencer la constitution de l'hydrosol de platine telles que l'âge de la préparation, la température, la dilution, la présence d'électrolytes, et toutes les circonstances antérieures à sa mise en expérience, sont capables de modifier — le plus souvent en la diminuant — la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée par le platine colloïdal.

3° Si l'on ajoute à un mélange d'eau oxygénée et de platine col-

1. Mc Intosh, *Journ. of Phys. chem.* (VI), 15, 1902.

loïdal des doses d'abord très faibles, puis croissantes de soude pure, la vitesse de décomposition augmente et passe par un maximum pour une concentration en soude, environ $n/32$.

4° Certaines substances paralysent la catalyse de l'eau oxygénée par le platine colloïdal. Cette action, qu'on a comparée à un empoisonnement, peut aller du ralentissement à l'arrêt complet de la catalyse. Elle se produit avec l'hydrogène sulfuré, le cyanure de potassium, le brome, l'iode, l'oxyde de carbone, l'hydrogène arsénié, le sulfure de carbone, etc.

Chacune de ces quatre propriétés de la catalyse par le platine colloïdal se retrouve dans les ferments organiques, agissant soit sur les substances où leur action est élective et spécifique, soit sur l'eau oxygénée elle-même. Elles permettent donc de rapprocher les deux catégories de corps.

Cependant le platine colloïdal offre avec les ferments naturels une différence essentielle; son action n'est pas limitée, elle se poursuit jusqu'à la décomposition totale de l'eau oxygénée.

La décomposition de l'eau oxygénée par le platine colloïdal, en milieu neutre ou légèrement acide, est, au point de vue cinétique, une réaction mono-moléculaire.

Par conséquent la vitesse, à température constante et à concentration constante en platine colloïdal est, à chaque instant, proportionnelle à la concentration de l'eau oxygénée :

$$\frac{dx}{dt} = K (a-x)$$

formule différentielle qui donne par intégration la formule des réactions du premier ordre :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{(a-x)}$$

où

a = concentration initiale de l'eau oxygénée

$(a-x)$ = concentration de l'eau oxygénée au temps t

Cette formule devrait théoriquement, semble-t-il, s'appliquer à tous les colloïdes; à la vérité son exactitude est limitée au platine colloïdal en milieu neutre et la catalyse de l'eau oxygénée par les

autres hydrosols électriques s'éloigne toujours plus ou moins d'une réaction mono-moléculaire.

Détermination expérimentale de K . — On place au thermostat, à 25° par exemple, dans des flacons en verre dur nettoyés avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, rincés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à l'étuve, une quantité mesurée d'eau oxygénée diluée (1/20 à 1/30 N). Il est indispensable d'employer de l'eau oxygénée très pure, complètement exempte d'électrolytes. (Celle dont je me suis servi, ramenée à 10 volumes, avait pour conductivité électrique $K = 12.10^{-6}$). On met au thermostat, dans les mêmes conditions, un volume connu du colloïde à la dilution choisie pour l'expérience, et additionné le cas échéant de l'électrolyte ou de la soude dont on veut rechercher l'influence sur la réaction et un égal volume d'eau oxygénée. Lorsque l'équilibre de température avec le thermostat est obtenu dans les deux flacons, on en mélange le contenu et au bout d'une minute on prélève avec une pipette, 2 cc. du mélange dans lequel on dose l'eau oxygénée avec une solution n/100 de permanganate de potasse.

Le nombre a de centimètres cubes de ce réactif, employé pour le titrage, est proportionnel à la quantité absolue d'eau oxygénée existant dans le mélange et sert à la mesurer. Le nombre a représente donc la concentration de l'eau oxygénée au temps 0. Des prélèvements de 2 cc. faits à des intervalles déterminés et exprimés en minutes, sont dosés de la même façon, et à chaque instant le volume de permanganate de potasse employé dans le titrage représente la concentration $(a-x)$ de l'eau oxygénée au temps t . La valeur de K doit être multipliée par le coefficient 0.4343 lorsque les calculs sont effectués avec les logarithmes à base 10.

Catalyse par le platine colloïdal. — Pour montrer dans quelle mesure la décomposition catalytique de l'eau oxygénée obéit à la loi précitée, voici reproduits, d'après G. Bredig et Müller von Berneck ¹, des résultats qui se réfèrent, comparativement, à des expériences où du platine colloïdal, récemment dilué ou 7 jours après sa dilution, a servi à la catalyse de l'eau oxygénée soit en milieu neutre, soit en présence de petites quantités d'électrolytes (phosphate disodique).

1. G. Bredig et Müller v. Berneck, *Z. f. physik. Chem.* (31), 258, 1899.

HYDROSOL DE PLATINE

dilué à 1/315.000 Pt pour 1000 cc. employé aussitôt après sa dilution

Pur			Avec addition de 1/2000 Na ² PO ⁴ H		
t	a-x	0,4343 K.	t	a-x	0,4343 K.
0	23,4		0	23,8	
10	14,5	0,021	10	16,9	0,015
20	9,1	0,019	20	11,4	0,016
30	6,2	0,019	30	7,3	0,017
			40	4,6	0,018
			60	1,5	0,020
employé deux jours après la dilution					
0	23,6		0	22,	
10	14,8	0,020	10	16,2	0,013
20	9,4	0,020	20	11,7	0,014
30	5,8	0,020	30	8,3	0,011
40	3,7	0,020	40	6,0	0,014
			50	4,1	0,015

HYDROSOL DE PLATINE

dilué à 1/300.000 Pt pour 1000 cc. employé 5 jours après sa préparation

NaOH 1/16 N				NaOH 1/32 N			
t	a-x	K ₁	K ₀	t	a-x	K ₁	K ₀
0	21,3			0	21,0		
6	18,1	0,012	0,53	6	15,8	0,0206	0,87
15	13,9	0,013	0,50	12	12,0	0,0203	0,75
30	7,7	0,015	0,45	18	8,9	0,0207	0,67
NaOH 1/64				NaOH 1/128			
0	20,4			0	22,7		
6	16,6	0,0149	0,63	6	19,0	0,0129	0,61
12	12,9	0,0166	0,62	12	15,0	0,0150	0,64
20	8,7	0,0185	0,58	20	9,8	0,0182	0,64

On voit que la valeur de K est constante dans ces diverses expériences et que si la présence de petites quantités de phosphate de soude diminue la valeur absolue de K , la forme de la réaction n'est pas touchée et reste toujours mono-moléculaire.

En milieu alcalin il n'en est pas de même; pour une concentration constante en platine, la valeur de K varie avec la concentration en soude, et pour une même concentration en soude K augmente dans le même temps, d'autant plus que la solution est moins alcaline.

Voici quelques données à ce sujet (Bredig).

HYDROSOL DE PLATINE

dilué à 1/300000 Pt pour 1000 cc., employé 16 jours après sa préparation.

NaOH 1/16				NaOH 1/32			
t	a-x	K_1	K_0	t	a-x	K_1	K_0
0	24,05			0	23,9		
6	21,4	0,0084	0,44	6	20,0	0,016	0,65
16	17,1	0,0093	0,43	15	15,2	0,013	0,58
25	14,5	0,0088	0,38	25	10,6	0,014	0,53
40	9,55	0,0100	0,36	40	5,75	0,015	0,45
NaOH 1/64				NaOH 1/128			
0	23,9			0	23,9		
6	21,12	0,0089	0,47	6	21,15	0,0088	0,47
15	16,9	0,0100	0,47	15	16,9	0,0100	0,47
25	12,1	0,0118	0,47	25	11,9	0,0121	0,48
40	6,35	0,0144	0,44	40	5,7	0,0153	0,47

Par conséquent l'équation des réactions mono-moléculaires ne s'applique pas à la catalyse de l'eau oxygénée par le platine colloïdal en présence de la soude. Les équations du 2^e et du 3^e ordre ne s'appliquent pas davantage, mais Bredig a trouvé que parfois les résultats expérimentaux concordent assez exactement avec l'équa-

tion $\frac{x}{t} = K_0$, ce qui veut dire que pour une concentration constante en platine la quantité d'eau oxygénée décomposée est proportionnelle au temps. Cependant cette équation elle-même ne s'applique qu'à des concentrations spéciales. De sorte qu'en milieu alcalin on ne pos-

sède pas encore une formule générale de la catalyse de l'eau oxygénée par le platine colloïdal.

Catalyse par l'or colloïdal. — Les électro-hydrosols d'or ne décomposent que très lentement l'eau oxygénée en milieu neutre ou acide. Par contre, en milieu alcalin, la catalyse est très active ; elle est favorisée par de petites quantités de soude et entravée par de grandes quantités. Le maximum a lieu pour une concentration NaOH $n/64$.

Voici quelques résultats extraits d'un mémoire de G. Bredig et W. Reinders¹ :

HYDROSOL D'OR

dilué à $1/80.000$ Au pour 1000 cc.

NaOH $\frac{n}{4}$			NaOH $\frac{n}{32}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	24,5		0	23,65	
10	24,10	0,00079	5	18,72	0,018
30	23,35	0,00072	10	14,90	0,019
60	22,10	0,00076	20	9,47	0,019
90	20,70	0,00082	30	6,60	0,018
270	11,67	0,00120	40	4,10	0,019
330	9,10	0,00135	50	2,58	0,019
			70	1,37	0,018
			150	0,2	0,019
NaOH $\frac{n}{64}$			NaOH $\frac{n}{1000}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	23,95		0	23,10	
5	18,93	0,018	20	20,05	0,0031
10	14,70	0,020	60	14,70	0,0033
20	7,55	0,024	80	12,50	0,0033
30	4,00	0,029	100	11,25	0,0031
40	1,08	0,033			
130	0,00				

1. G. Bredig et W. Reinders, *Z. f. phys. Chem.*, t. 37, 321, 1901.

La vitesse de décomposition de l'eau oxygénée passe par un maximum pour une concentration déterminée en soude, et la vitesse de réaction n'est pas celle qui correspondrait, d'une façon générale, à une réaction du premier ordre. Ce sont là les conclusions des auteurs du mémoire, qui ajoutent en outre que, seulement dans le cas de la soude $n/32$, la concordance est satisfaisante, mais à vrai dire la lecture des tableaux ci-dessus indique une régularité presque aussi bonne des valeurs de K , pour la concentration $n/1000$ NaOH que pour $n/32$.

Catalyse par le palladium colloïdal. — Avec le palladium colloïdal la même succession de phénomènes se retrouve presque

Palladium $\frac{1}{13000}$ NaOH $\frac{1}{6000}$			Palladium $\frac{1}{44000}$ NaOH $\frac{1}{3000}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	13,9		0	12,81	*
18	10,58	0,0152	17	9,77	0,0159
36	7,90	0,0157	37	7,16	0,0157
67	5,13	0,0149	53	5,43	0,0162
97	3,23	0,0150	66	4,52	0,0158
126	1,95	0,0156	81	3,62	0,0158

NaOH $\frac{1}{33.000}$ Palladium $\frac{1}{100.000}$		
t	a-x	K
0	7,05	
26	6,56	0,00277
51	6,10	0,00284
85	5,56	0,00279
115	5,00	0,00299
180	4,08	0,00304
244	3,32	0,00309
345	2,34	0,00320
463	52	0,00331

exactement, bien que la régularité des valeurs de K soit plus grande avec des faibles concentrations de soude, ainsi qu'il résulte des tableaux ci-contre, reproduits d'un travail de Bredig et Fortner¹ :

La catalyse de l'eau oxygénée par le palladium colloïdal ne suit donc qu'approximativement, en présence de la soude, la loi des actions mono-moléculaires.

En valeur absolue, K peut être plus grand avec une concentration plus faible en colloïde. Pour une très faible concentration en soude, la valeur de K augmente avec le temps.

Enfin, une propriété intéressante que l'on peut signaler en passant, d'après Bredig et Fortner, c'est que la vitesse de catalyse par l'hydrosol de palladium est notablement augmentée lorsque le colloïde a été traité, avant son emploi, par un courant d'hydrogène.

Catalyse par l'argent colloïdal. — Les exemples précédents ont été donnés pour montrer que la catalyse de l'eau oxygénée par les hydrosols n'est pas, comme on serait tenté de le croire, un simple phénomène de contact, indépendant dans son ordre de marche de la nature du colloïde catalyseur. Au contraire, son allure paraît être propre à chaque colloïde. A l'exception du platine, en milieu neutre, qui obéit presque parfaitement à la loi du premier ordre, on ne retrouve pas, en effet, dans la catalyse de l'eau oxygénée par ce même métal en milieu alcalin, ou par les colloïdes d'or et de palladium placés dans les mêmes conditions, une vérification rigoureuse de la loi des réactions mono-moléculaires. L'action catalytique exercée par l'argent colloïdal n'est pas davantage un phénomène nettement tranché. Elle présente certaines particularités attribuées à ce que l'on a appelé, d'un terme un peu vague, l'histoire antérieure du colloïde, et qui se rattachent plutôt à sa composition chimique.

Voici tout d'abord, à ce sujet, quelques conclusions qui ressortent du mémoire de Mc. Intosh auquel j'ai fait allusion plus haut. Elles concernent les colloïdes d'argent préparés par la méthode de l'arc électrique :

1° En milieu neutre, les hydrosols d'argent catalysent lentement l'eau oxygénée, sans obéir à la loi des actions mono-moléculaires.

2° Le pouvoir catalytique est incomparablement plus faible que

1. G. Bredig et M. Fortner, *Ber. d. Chem. Ges.*, 798, 1904.

celui du platine puisqu'il est presque nul à une concentration de $n/40000$ Ag.

3° Dans une certaine mesure, la catalyse suit la loi des actions bi-moléculaires.

4° La présence de la soude augmente dans des proportions considérables, le pouvoir catalytique de l'argent colloïdal, avec un maximum pour une concentration de $n/32$. Dans ce cas, la réaction est mono-moléculaire. Cette dernière proposition, qui est une des conclusions même de Mc. Intosh, présentée sous cette forme précise et générale, ne manque pas de surprendre lorsqu'on la rapproche de ce que les auteurs précédemment cités ont écrit de la catalyse par le platine, l'or, le palladium colloïdaux en milieu alcalin, où l'inconstance des valeurs de K ne permet pas d'appliquer la loi des actions du premier ordre. Voici d'ailleurs quelques résultats extraits du mémoire de Mc Intosh.

1° CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE

PAR L'ARGENT COLLOÏDAL ÉLECTRIQUE EN MILIEU NEUTRE.

Ag 1/2 340 H ² O ² 1/32			Ag 1/2600 H ² O ² 1/32		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	25,95		0	27,1	
3,08	19,6	0,017	2	23,7	0,029
5,33	16	0,017	4	21,2	0,026
9	12,6	0,017	6	19,1	0,025
14	9,5	0,014	9	17,6	0,021
19	7,7	0,012	14	15,1	0,018
29	6,4	0,009	24	12,2	0,014
49	4,5	0,007	34	11,2	0,011
89	2,7	0,005	70	10,5	0,0058
160	1,4	0,007	100	10	0,0043
Ag 1/7800 H ² O ² 1/32			Ag 1/40000 H ² O ² 1/32		
0	28,8		0	33,1	
10	26,2	0,0041	15	32,9	0,00013
25	23,9	0,0032	60	32,7	0,00008
60	22,8	0,0017			

2° CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE
PAR L'ARGENT COLLOÏDAL ÉLECTRIQUE EN MILIEU ALCALIN (Mc. Intosh).

Ag 1/90000 NaOH 3/4 n			Ag 1/90000 NaOH 1/4 n		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	29,9		0	25,2	
5	25,0	0,0150	1	22,7	0,045
10	21,0	0,0153	2	21,0	0,039
15	18,2	0,0143	3	19,1	0,040
20	15,8	0,0138	5	16,6	0,036
30	12,2	0,0130	10	10,8	0,036
40	10,3	0,0110			
Ag 1/90000 NaOH 1/8 n			Ag 1/180000 NaOH 1/8 n.		
0	27,8		0	30	
1	23	0,083	2,5	24,2	0,037
2	18,6	0,087	5	18,4	0,042
3	14,6	0,090	7,5	14,1	0,043
50	9,8	0,090	10	11,9	0,040
7,5	5,6	0,092	15	7,6	0,039
10	3,5	0,090	20	5,2	0,035
Ag 1/180000 NaOH 1/32 n.			Ag 1/90000 NaOH 1/32 n.		
0	30,0		0	27,9	
2,5	24,2	0,037	1	22,4	0,078
5	21,2	0,030	2	19,0	0,070
10	17,1	0,024	3	16,2	0,065
20	11,6	0,020	5	12,6	0,065
30	7,1	0,020	10	6,8	0,055
Ag 1/180000 NaOH 1/50 n.			Ag 1/90000 NaOH 1/40 n.		
0	20,5		0	19,95	
1,92	18,2	0,012	5	18,05	0,0034
5	14,7	0,012	10	16,95	0,0029
7,5	13,2	0,011	20	15,05	0,0026
10	11,5	0,011	30	13,2	0,0025
15	9,5	0,0097	45	11,8	0,0022
20	7,8	0,0091	60	9,8	0,0022
30	5,9	0,0078	90	7,4	0,0021
			120	5,45	0,0019

Que la catalyse de l'eau oxygénée par les hydrosols d'argent en milieu neutre ne suive pas la loi des actions mono-moléculaires, cela ressort nettement de la première série de tableaux. Quant à l'action en présence de la soude, on voit, en consultant la seconde série, que tandis que pour les concentrations élevées en soude, allant de $\frac{3}{4}$ n à $\frac{1}{8}$ n, les valeurs de K suivent à *peu près* la loi des réactions de premier ordre, au contraire, lorsque les concentrations sont faibles, $\frac{1}{32}$ et $\frac{1}{40}$ n, les valeurs de K sont très variables et la loi n'est pas vérifiée. De toute façon, il n'arrive jamais que l'on retrouve la constance remarquable signalée par Bredig avec le platine en milieu neutre.

Si l'on compare les résultats ci-dessus à ceux que fournit la catalyse par l'or ou le palladium colloïdal, on est fondé à adopter une conclusion analogue à celle que les auteurs ont formulée pour ces derniers colloïdes, qui ne suivent que de très loin les lois des réactions mono-moléculaires et où, à mesure que la concentration en soude monte, la constante monte aussi.

Dans le cas du platine, Bredig donne de ce fait l'explication suivante : En présence de la soude, l'eau oxygénée est en partie chimiquement combinée et en partie libre, et l'eau oxygénée chimiquement liée à l'alcali est plus stable qu'à l'état libre. Un excès d'alcali a pour conséquence de diminuer la décomposition hydrolytique de l'eau oxygénée. A mesure que la réaction progresse, la quantité d'eau oxygénée diminue, mais la quantité dissociée augmente, la vitesse de décomposition doit donc augmenter dans le même sens.

Dans le cas du palladium, Bredig et Fortner font intervenir pour interpréter l'inconstance de K une cause secondaire, l'action empêchante de la diffusion du peroxyde d'hydrogène, se manifestant lorsque la concentration en H_2O_2 est grande, et disparaissant lorsque celle-ci décroît, auquel cas la constante monte, ce qui arrive lorsque la réaction se poursuit et que, par conséquent, la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue dans le mélange.

Avant de discuter le cas de l'argent, je donnerai ci-dessous le résultat de recherches personnelles sur la catalyse de H_2O_2 par quelques-uns des hydrosols que j'ai précédemment étudiés.

A l'encontre des précédents auteurs, j'ai cherché à mettre en ligne de compte la composition chimique de l'hydrosol.

Mc. Intosh ne s'est pas préoccupé de ce point dont l'importance a d'ailleurs échappé à tous les auteurs qui, à un titre quelconque, se sont jusqu'ici occupés des colloïdes.

Il considère tout l'argent contenu dans le colloïde comme réellement à l'état colloïdal, et il le dose par le sulfocyanure après transformation en nitrate.

Il y a cependant lieu de se demander si la catalyse de l'eau oxygénée par les colloïdes d'argent ne comporte pas une série de réactions particulières, et si elle n'est pas au demeurant une somme de ces réactions.

J'ai donc étudié, à cet effet, la catalyse en milieu neutre et en milieu alcalin par divers hydrosols, par liquide intermicellaire et comparativement par une solution d'oxyde d'argent.

Les mesures que ces recherches ont comporté ont été faites à la température de 25° et ont fourni les résultats suivants :

I. CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE EN MILIEU NEUTRE
PAR LES HYDROSOLS D'ARGENT.

N° 1. Electro-hydrosol (très ancien)			N° 2. Electro-hydrosol (2 mois)		
$\text{Agt} = 0,06 \frac{\text{gr}}{0/00}$ $\text{Agd} = 0,03 \frac{\text{gr}}{0/00}$ $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}} = 50$ $\text{Concentration} \frac{n}{20000} \text{ Ag}$			$\text{Agt} = 0,085 \frac{\text{gr}}{0/00}$ $\text{Agd} = 0,012 \frac{\text{gr}}{0/00}$ $100 \frac{\text{Agd}}{\text{Agt}} = 14.1$ $\text{Concentration} \frac{n}{20000} \text{ Ag}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	13,8		0	13,4	
10	13,4	0,00090	10	12,7	0,0020
20	13,3	0,00065	20	12,4	0,0015
30	13,1	0,00063	30	12,1	0,0013
40	13	0,00057	40	11,8	0,00125
250	12	0,00023	50	11,5	0,00120
			60	11,4	0,00100
			70	11,3	0,00095
			80	11,1	0,00080
			90	11,1	0,00080
			250	9,9	0,00060

N° 3. Electrohydrosol (récent) Agt = 0,03 0/00 Agt = 0,001 0/00 $100 \frac{\text{Agt}}{\text{Agt}} = 3,3$ Concentration $\frac{n}{20000}$ Ag		
t	a-x	K
0	19,1	
10	18,5	0,00140
20	18,4	0,00085
30	18,3	0,00063

N° 4 Hydrosol Agα (violet) K = 14. 10⁻⁶ Agt = 0,031 0/00 Agt = 0 Concentration $\frac{n}{7200}$ Ag			N°5. Hydrosol Agα (brun) K = 2.2 10⁻⁶ Agt = 0,042 0/00 Agt = 0 Concentration $\frac{n}{5000}$ Ag		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	17,3		0	19,5	
10	12,6	0,0138	10	17,7	0,043
20	10,1	0,0117	20	16,9	0,031
30	8,3	0,0106	30	15,7	0,031
40	7,1	0,0097	40	14,9	0,029
50	6	0,0092	50	14,5	0,026
60	5,2	0,0087	60	14,2	0,023
70	4,5	0,0083			
80	4,2	0,0076			
255	2,3	0,0034			

II. CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE EN MILIEU NEUTRE
PAR LE LIQUIDE INTERMICELLAIRE ET PAR L'OXYDE D'ARGENT.

LIQUIDE INTERMICELLAIRE DE SÉPARATION SPONTANÉE

N° 6. Concentration $\frac{n}{20000}$ Ag		
t	a-x	K
0	20,8	
10	20,3	0,00110
20	20,2	0,00065
30	20,1	0,00050
50	19,9	0,00040
170	19,7	0,00014

SOLUTION D'OXYDE D'ARGENT.

N° 7. Concentration Ag $\frac{n}{20000}$			N° 8. Concentration Ag $\frac{n}{2920}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	20.8		0	18.6	
10	20.5	0.0070	10	17.1	0.0037
20	20.3	0.0055	20	16.7	0.0023
40	20.2	0.0032	30	16.2	0.0020
60	20.1	0.0025	40	16	0.0016
			70	15.3	0.0012

III. CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE EN MILIEU ALCALIN

PAR LES HYDROSOLS D'ARGENT.

N° 9. Electro-hydrosol de l'expérience n° 1 Concentration $\frac{n}{100000}$ Ag NaOH $\frac{n}{1000}$			N° 11. . Electro-hydrosol de l'expérience n° 3 Concentration $\frac{n}{100000}$ Ag NaOH $\frac{n}{1000}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
	13,1		0	19	
10	10,7	0,0090	10	12,6	0,0017
20	8,9	0,0085	20	8,6	0,0017
30	7,6	0,0075	30	5,4	0,0018
40	6,4	0,0077	55	2,1	0,0817
50	5,5	0,0074			
70	4,3	0,0070	N° 12. Hydrosol Agα de l'expérience n° 4 Concentration $\frac{n}{36000}$ Ag NaOH $\frac{n}{1000}$		
90	3,4	0,0060			
N° 10. Electro-hydrosol de l'expérience n° 2 Concentration $\frac{n}{100000}$ Ag NaOH $\frac{n}{1000}$			t	a-x	K
			0	18,2	
0	13,2		10	12	0,019
10	6,1	0,0340	20	7,6	0,019
20	1,8	0,0435	30	4,8	0,019
30	0,5	0,0476	40	3,2	0,019
			50	1,8	0,019
			60	1,3	0,019

N° 13. Hydrosol Ag ₂ de l'expérience n° 5 Concentration $\frac{n}{40000}$ Ag NaOH n/1000			N° 15. Hydrosol Ag ₂ de l'expérience n° 4 Concentration $\frac{n}{360000}$ Ag NaOH n/10		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	2,21		0	16,2	
10	10,8	0,0293	5	4,5	0,111
20	8	0,0216	10	1,2	0,113
30	6,1	0,0180	15	0,3	0,115
40	4,7	0,0163	N° 16. Electro-hydrosol de l'expérience n° 2 dialysé K = $7 \cdot 10^{-6}$ Concentration $\frac{n}{180000}$ Ag NaOH n/1000		
50	3,7	0,0151			
60	3,1	0,0139			
70	2,7	0,0128	t	a-x	K
N° 14. Electro-hydrosol de l'expérience n° 2 Concentration $\frac{n}{100000}$ Ag NaOH n/10			0	20	
t	a-x	K	10	12,7	0,0198
0	16,1		20	8,2	0,0194
5	5,4	0,092	30	4,7	0,0209
10	1,4	0,010	40	2,9	0,0209
15	0,3	0,011	50	1,7	0,0210
			60	1,4	0,0209

IV. CATALYSE DE L'EAU OXYGÉNÉE EN MILIEU ALCALIN
PAR LE LIQUIDE INTERMICELLAIRE ET L'OXYDE D'ARGENT.

N° 17. Liquide intermicellaire de centri- furation Concentration $\frac{n}{100000}$ Ag NaOH n/1000			N° 18. Liquide intermicellaire de cen- trifuration Concentration $\frac{n}{50000}$ Ag NaOH n/1000		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	19,9		0	19,5	
10	16,2	0,00890	10	8,1	0,0382
40	11,4	0,00605	20	4,3	0,0328
50	10,2	0,00580	30	2,3	0,0329
60	9,5	0,00540	40	1,4	0,0286
80	8,3	0,00470	50	1	0,0258

N° 19. Liquide intermicellaire		
Concentration : Ag $\frac{n}{200000}$		
NaOH $\frac{n}{10}$		
t	a-x	K
0	16,6	
3	9,2	0,085
6	5,4	0,075
8	4	0,075
12	1,8	0,080
15	1	0,080

N° 20. Solution d'oxyde d'argent (ancienne)			N° 21. Solution d'oxyde d'argent (récente)		
Concentrations : Ag $\frac{n}{10000}$			Concentrations : Ag $\frac{n}{14600}$		
NaOH $\frac{n}{1000}$			NaOH $\frac{n}{1000}$		
t	a-x	K	t	a-x	K
0	19,7		0	15,1	
10	12,8	0,0190	5	6,7	0,071
20	8,4	0,0175	10	2,9	0,070
40	3	0,0200	15	1,0	0,071
60	1,5	0,0180	20	0,5	0,074

N° 22. Solution d'oxyde d'argent (récente)		
Concentration : Ag $\frac{n}{200000}$		
NaOH $\frac{n}{10}$		
t	a-x	K
0	18,4	
3	9,5	0,095
6	4,9	0,095
8	2,7	0,014
10	1,8	0,100
12	1	0,100
15	0,5	0,105

Chacun des cas qui vient d'être examiné comporte des conclusions particulières.

I. — CATALYSE EN MILIEU NEUTRE

Électro-hydrosols et hydrosols Agx.

1° Dans aucun cas la décomposition de l'eau oxygénée par ces colloïdes ne suit la loi des réactions mono-moléculaires, la valeur de K diminue à mesure que la réaction se poursuit.

2° A concentration égale en argent, la valeur de K varie avec les hydrosols. Les hydrosols récents ayant une activité plus grande que les hydrosols anciens ;

3° Quelle que soit la composition du colloïde, représentée par la valeur du rapport $100 \frac{Ag_t}{Ag_d}$, la marche de la réaction est la même.

Liquide intermicellaire. — Le liquide intermicellaire des hydrosols d'argent agit sur l'eau oxygénée en milieu neutre, d'une manière absolument comparable à celle des colloïdes dont il provient.

La décomposition ne suit pas la loi des réactions mono-moléculaires et la valeur de K diminue à mesure que la décomposition se poursuit.

Oxyde d'argent. — L'oxyde d'argent en milieu neutre décompose lentement l'eau oxygénée et se comporte exactement comme le liquide intermicellaire des hydrosols d'argent.

II. — CATALYSE EN MILIEU ALCALIN

Électro-hydrosols et hydrosols Agx. — 1° L'addition d'une petite quantité de soude aux hydrosols d'argent active dans des proportions considérables la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée ainsi que le montre l'examen, dans le tableau ci-dessous (p. 160), des temps employés par différents hydrosols pour décomposer, en milieu neutre et en milieu alcalin, la moitié d'une même quantité d'eau oxygénée.

2° En présence de très faibles quantités de soude, concentration $n/1000$, la décomposition de l'eau oxygénée a lieu ou n'a pas lieu, suivant les cas selon la loi des réactions mono-moléculaires.

α) La décomposition n'a pas lieu suivant la loi des réactions mono-moléculaires.

A ce point de vue les expériences concordent avec celles de

Mac Intosh, mais elles établissent en outre que l'écart se produit lorsque le liquide intermicellaire contient une proportion élevée d'argent dissous, $100 \frac{A_{gt}}{A_{gd}}$ est grand.

β) Lorsque au contraire la quantité d'argent dissous est faible, expériences nos 11, 12, 14, 13 où pratiquement le rapport $100 \frac{A_{gt}}{A_{gd}}$ est nul, la valeur de K reste constante.

γ) L'influence de la constitution de l'hydrosol sur la marche du phénomène est démontrée par les expériences n° 10 et n° 16 qui permettent de mettre en parallèle la catalyse par un électro-hydrosol brut et un électro-hydrosol dialysé, en présence de la même concentration sodique ; dans le cas de colloïde dialysé, la valeur de K reste très sensiblement constante.

3° A mesure que la concentration en soude du liquide augmente, la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée, pour une même concentration en argent, augmente considérablement. Au point de vue expérimental on ne peut même suivre le phénomène qu'en diluant beaucoup le colloïde.

Avec Ag n/50000 la destruction de l'eau oxygénée est si rapide que l'on ne peut en mesurer la vitesse. Mais à la concentration NaOH n/10 et Ag n/100.000, la décomposition prend l'allure des réactions mono-moléculaires ainsi que le prouve la constance relative de K.

Concentration en Argent	Temps pour la décomposition de 50 0/0 H ² O ² en expérience	
	milieu neutre	milieu alcalin
$\frac{n}{20.000}$	> 250 ^{min}	NaOH $\frac{n}{100.000}$: 20 ^{min}
$\frac{n}{10.000}$	> 250 ^{min}	NaOH $\frac{n}{100.000}$: 10 ^{min}
$\frac{n}{7200}$	30 ^{min}	NaOH $\frac{n}{100.000}$: 15 ^{min}
$\frac{n}{5000}$	> 60 ^{min}	NaOH $\frac{n}{36.000}$: 15 ^{min}

Liquide intermicellaire et oxyde d'argent. — Les conclusions précédentes s'appliquent également au liquide intermicellaire et à la solution d'oxyde d'argent. Les solutions anciennes de ce dernier corps, ont un pouvoir catalytique nettement moins accusé que les solutions récentes.

L'action de la soude est comparable à celle qu'elle exerce dans la catalyse par les électro-hydrosols.

De ces conclusions particulières on peut tirer des conclusions générales, s'appliquant à la catalyse de l'eau oxygénée par les hydrosols d'argent :

1° La décomposition de l'eau oxygénée par les hydrosols d'argent ne se manifeste nettement qu'en présence d'une certaine quantité d'alcali ;

2° La marche de la réaction varie avec la composition chimique du colloïde ;

3° La réaction est la somme des actions catalytiques due aux granules colloïdaux et au liquide intermicellaire ;

4° La réaction ne suit que dans des conditions assez étroitement limitées et non pas d'une façon générale, la loi des réactions monomoléculaires.

Les écarts que les auteurs précédents ont constatés dans la catalyse par le platine, par l'or, et par le palladium colloïdaux, ont été, nous l'avons vu, expliqués par des raisons physico-chimiques.

Dans le cas actuel, la discussion semble permettre de donner une explication purement chimique, qui met en relief les relations entre la composition des hydrosols d'argent et leurs propriétés.

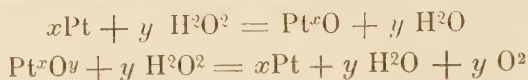
Le caractère principal des catalyseurs est de ne pas prendre part chimiquement à la réaction et de se retrouver inaltérés lorsque celle-ci est terminée.

Pour expliquer cette action de présence, on a fait intervenir tantôt une action de surface, dans le cas où le catalyseur étant un corps divisé, des variations de concentration considérables résultant des actions capillaires, sont capables de modifier, en général, en l'accélérant la marche de la réaction. D'autres fois, on attribue le rôle prépondérant à la diffusion plus ou moins rapide du corps catalysé à la surface de séparation des deux milieux.

On est d'ailleurs amené, dans le plus grand nombre de cas, à

admettre la formation de produits transitoires, composés du catalyseur et de la substance catalysable et se détruisant pour laisser le catalyseur non modifié à la fin de la réaction.

La catalyse de l'eau oxygénée par le platine peut ainsi être représentée par une série d'oxydations du platine, suivies de la réduction des oxydes formés, avec décomposition de l'eau oxygénée :



Cette manière d'envisager le phénomène suppose l'existence d'oxydes inférieurs du platine, qui n'est évidemment pas impossible.

L'action des hydrosols d'argent sur l'eau oxygénée n'a pas besoin de s'appuyer sur l'hypothèse du contact seul ou de la diffusion. Les faits qui ont été exposés dans les chapitres précédents suffisent à l'éclairer.

En présence de l'eau oxygénée, l'oxyde d'argent est réduit, par degrés, ainsi que l'a signalé Berthelot, mais en aboutissant finalement à de l'argent métallique et à de l'eau :



avec le degré intermédiaire :



L'oxyde d'argent du liquide intermicellaire et l'oxyde fixé sur les granules par adsorption participent à cette réaction, qui ne peut pas avoir le caractère d'une réaction mono-moléculaire puisqu'elle n'en est pas une.

Dans les expériences de catalyse où la quantité de colloïde est en général extrêmement faible, la réaction chimique est en elle-même assez difficile à suivre. Cependant, on constate que le mélange se se décolore et les auteurs (Bredig, Mc Intosh) en ont conclu à la dissolution de l'argent. Interprétation erronée, l'inhomogénéité du liquide persistant malgré ce changement d'aspect physique et les granules étant seulement modifiés, par la disparition partielle de leur gangue d'oxyde.

Si au lieu d'agir avec des liqueurs diluées on mélange un électro-hydrosol d'argent à de l'eau oxygénée concentrée (à 10 vol. dans le mélange), il se produit un changement d'aspect caractéristique du liquide. Lorsque le dégagement d'oxygène est terminé, le colloïde

paraît fortement trouble et sa couleur par réflexion est devenue nettement métallique. Si on sépare alors les granules, on constate qu'ils sont formés par une poudre gris argent, prenant le poli par le frottement ; c'est de l'argent métallique.

Le liquide intermicellaire ne contient plus d'argent dissous alors même qu'il en renfermait dans le colloïde initial. L'eau oxygénée a donc exercé une action chimique dans le sens des équations précédentes.

On peut montrer facilement que le liquide intermicellaire, en tant que solution d'oxyde d'argent, participe à la réaction.

En plaçant par exemple dans un tube une solution d' Ag^2O et de l'eau oxygénée (10 cc. sol. Ag^2O à 0 gr. 075 0/00 et 5cc. H^2O^2 à 20 vol.) et en chauffant légèrement pour accélérer la réaction on observe un dégagement violent d'oxygène. En prélevant à des intervalles suffisamment éloignés des prises d'essai du liquide (1. cc.) et en y versant 2 gouttes NaOH n/10 on constate que la couleur bleue qui se développe normalement par le mélange des réactifs, va en s'atténuant à mesure que la réaction sur l'eau oxygénée progresse, pour disparaître tout à fait au bout d'un certain temps. A ce moment toute l'eau oxygénée ayant été détruite, on n'observe plus la formation du colloïde argentico-sodique, l'oxyde d'argent ayant également été décomposé. Cependant le liquide diffuse fortement la lumière et contient des grains ultra-microscopiques qui se déposent lentement. C'est une suspension d'argent. La succession des mêmes phénomènes a lieu dans la catalyse de l'eau oxygénée, mais leur ordre de grandeur est très petit, la vitesse de la réaction très faible, et ils passent inaperçus. La décomposition de l'eau oxygénée par l'argent colloïdal résulte donc d'une réaction chimique, à marche lente dans les conditions expérimentales où on se place, plutôt que d'une catalyse dans le sens précis du mot.

La vitesse de cette réaction est augmentée dans des proportions considérables par la présence de petites quantités de soude.

Il n'existe aucune raison en faveur d'une transformation chimique de la soude au cours de la réaction, et son rôle est réellement de catalyser la réduction de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée. De sorte que la catalyse de l'eau oxygénée par l'argent colloïdal en présence de la soude n'est en somme que la catalyse d'une réaction chimique par un alcali.

Nous avons vu que la décomposition de l'eau oxygénée par les

hydrosols d'argent en milieu neutre est fort lente et ne suit pas la loi des réactions mono-moléculaires. La complexité de la réaction, à la fois physico-chimique et chimique, conséquence de la composition des hydrosols d'argent, me semble donner une explication de ce fait.

A mesure que la réaction se poursuit, une partie des substances qui y prennent part (oxyde d'argent sous ses deux formes) disparaît, et la contribution qu'ils apportaient à la catalyse cesse, ce qui est une cause de la diminution de vitesse.

En milieu alcalin, il se présente deux cas : lorsque le colloïde d'argent ne contient pas d'oxyde dans le liquide intermicellaire, la réaction est approximativement monomoléculaire, le phénomène s'étant simplifié et le contact y prenant la première place.

Lorsqu'il existe dans le colloïde de l'argent dissous, le fait que des concentrations élevées en soude redressent en quelque sorte la réaction, pour la ramener à cadrer avec une réaction du premier ordre, peut probablement s'expliquer par l'action accélérante due à l'alcali, constatée dans le palladium et l'or colloïdal, qui vers la fin de la réaction équilibre le déficit provenant de la diminution de concentration de l'oxyde d'argent.

CHAPITRE II

RÉACTIONS CHIMIQUES DANS LES HYDROSOLS D'ARGENT

C'est une opinion couramment admise que les hydrosols, ou du moins les micelles colloïdales, manifestent une indifférence marquée à l'égard des réactifs chimiques. Les électrolytes par lesquels on les traite, les précipitent et l'on attribue à ce phénomène une nature essentiellement physico-chimique sans faire intervenir en aucune façon des réactions chimiques au sens propre de ce mot. Cependant on peut avancer, que celles-ci existent et que seul leur petit ordre de grandeur et l'absence d'analyses précises les laissent passer inaperçues.

Lorsque l'électrolyte n'est pas seulement précipitant, mais destructeur de l'état colloïdal, l'action chimique ne fait pas de doute et son interprétation ne comporte pas de difficultés.

L'action des réactifs sur les hydrosols d'argent a été étudiée surtout par Dumanski¹ et par Pappadà². Ce dernier auteur écrit à ce sujet : « Au contraire de ce qui se passe avec l'acide silicique, le ferrocyanure de cuivre, le bleu de Prusse, l'argent colloïdal réagit avec beaucoup de substances et ceci repose seulement sur ses propriétés métalliques, qui, au moyen de la division extraordinairement fine du métal, sont devenues encore plus actives. »

Pour cet auteur, les propriétés chimiques des hydrosols d'argent reposent donc entièrement sur sa nature métallique ; il considère ces colloïdes comme des suspensions d'argent pur dans l'eau.

Or la constitution des hydrosols démontre que les réactions chimiques dont ils sont le siège sont la somme des actions partielles sur le liquide intermicellaire (lorsqu'il contient de l'argent dissous), sur l'oxyde d'argent fixé aux micelles par adsorption et sur le noyau d'argent en dernier lieu.

1. Dumanski, *Journ. russ. phys. Chem. Ges.* (36), 465, 1904.

2.. Pappadà, *Koll : Zeitsch.* [9]. — 1911.

Dumanski aussi bien que Pappadà font de l'argent colloïdal un réducteur énergétique ; il est vrai que dans certains cas il agit comme tel, mais encore cette action est-elle bornée à des cas spéciaux ; au contraire il est susceptible d'être réduit par tous les réducteurs, puisqu'il contient toujours une certaine quantité d'oxyde d'argent. A côté des micelles se trouvent en outre des ions, apte à toutes les réactions de combinaison ou de double décomposition caractéristiques de l'ion argent, et par suite rendant possibles des phénomènes chimiques variés. Je passerai en revue dans ce qui suit les transformations chimiques principales que les hydrosols d'argent peuvent subir et que l'on y provoque par l'action des différents agents.

1° Action des réducteurs.

HYDROGÈNE. — L'action prolongée de l'hydrogène sur l'oxyde d'argent dissous, le réduit en argent métallique colloïdal, retenant une quantité d'oxyde d'argent fixé sur les micelles ou dissous, suivant les conditions de l'expérience. Telle est du moins la réaction lorsque la solution d'oxyde est renfermée dans des vases de verre. Cette réaction a été étudiée en détail par Kohlschütter (voir p. 132). Lorsque les électro-hydrosols d'argent contiennent une proportion notable d'argent dissous, ils sont susceptibles d'être en partie réduits par l'hydrogène dans les mêmes circonstances que l'oxyde d'argent.

En modifiant les conditions de l'expérience, on peut d'ailleurs changer le résultat de l'action de l'hydrogène comme Kohlschütter l'a fait pour ses hydrosols. En effet, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec dans une hydrosol d'argent contenu dans une capsule en platine, l'argent réduit provenant de l'oxyde se dépose sur les parois de la capsule et y adhère sous la forme d'une poudre cristalline, formée par de petites aiguilles très brillantes. Même en poursuivant la réaction très longtemps, elle paraît ne se passer que dans le liquide intermicellaire, car la conductivité de l'hydrosol ne descend pas au-dessous d'une certaine valeur qui correspond environ, à 3 ou 4 fois la conductivité de l'eau employée. Les granules isolés conservent les caractères des granules des colloïdes non traités par l'hydrogène. L'action réductrice de l'hydrogène s'exerce donc sur un seul élément du colloïde : le liquide intermicellaire.

EAU OXYGÉNÉE. — L'action de l'eau oxygénée est plus profonde. On a vu dans le chapitre précédent qu'un électro-hydrosol d'argent traité par l'eau oxygénée concentrée en milieu neutre, subit dans sa composition une transformation radicale. L'oxyde d'argent est réduit sur les micelles même et les granules précipités sont formés par de l'argent pur. La stabilité du colloïde est d'ailleurs considérablement amoindrie du fait de ce changement de constitution.

HYDRAZINE. — L'hydrazine réduit énergiquement à froid les hydrosols d'argent. La réduction porte sur le liquide intermicellaire et sur les granules, mais ceux-ci fixent une certaine quantité d'hydrazine dont il est difficile de les priver.

La réduction par l'hydrazine des hydrosols Ag_x s'accompagne de changements de couleur, les hydrosols violets virant au bleu, et les rouges au violet rouge.

SULFATE DE FER. — Par le sulfate de fer en solution extrêmement diluée, la réduction est immédiate. En partant d'électro-hydrosols verts clair ou verts olive, on obtient des liquides rouges-bruns par transparence et franchement noirs par réflexion.

La réduction porte sur l'argent dissous, aussi le sulfate de fer modifie-t-il à peine les électro-hydrosols très dialysés, pas plus d'ailleurs que les hydrosols Ag_x .

2° Action réductrice des hydrosols d'argent. — L'action réductrice des hydrosols d'argent a été indiquée, indépendamment l'un de l'autre, par Dumanski et par Pappadà comme un des caractères principaux de ces colloïdes ils l'ont attribuée à l'argent très divisé que ces colloïdes renferment. A vrai dire, l'argent divisé se comporte comme l'argent colloïdal avec les réactifs qu'ils ont étudiés, à cette différence qu'avec le métal la réaction est simple et conforme aux formules que ces auteurs indiquent, tandis qu'au contraire, avec l'argent colloïdal, les réactions sont compliquées par la présence de l'argent dissous ou de l'oxyde d'argent adsorbé.

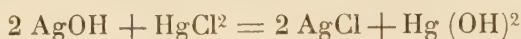
BICHLORURE DE MERCURE. — Si l'on ajoute une solution très diluée de bichlorure de mercure à un hydrosol d'argent, celui-ci se décolore instantanément, prend un aspect laiteux et ne tarde pas à précipiter au fond du vase des flocons blancs. En admettant que les

micelles soient formés exclusivement par de l'argent pur on est amené à représenter la réaction par la formule suivante :



Pappadà après avoir séparé par précipitation, au moyen de l'acide azotique, les granules formés dans cette réaction, pendant qu'ils sont encore à l'état colloïdal, a trouvé qu'ils contenaient en effet du chlorure d'argent et du chlorure mercurieux.

Cependant le bichlorure de mercure réagit sur l'oxyde d'argent en donnant du chlorure d'argent et de l'oxyde de mercure :



et l'oxyde d'argent, formé en quantité très faible, reste également en suspension colloïdale ou fixé sur les granules qui représentent alors un mélange complexe :

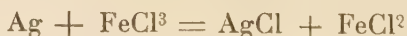


La présence de l'oxyde de mercure dans le précipité des granules séparé par centrifugation, lavé jusqu'à disparition du mercure dans l'eau de lavage, a été décelée en traitant celui-ci par un acide dilué, qui en sépare du mercure.

Cette réaction échappe si la précipitation des granules a été faite avec l'acide nitrique.

PERCHLORURE DE FER. — Une solution étendue de perchlorure de fer — exempte de protochlorure — étant versée dans un hydrosol d'argent, le liquide change immédiatement d'aspect, sa couleur passe au blanc laiteux, tout en conservant l'aspect colloïdal. Avec 500 cc. d'un électro-hydrosol titrant 0 gr. 065 d'argent total pour 1000 cc. le perchlorure de fer a donné — employé en quantité théorique — un colloïde excessivement stable, résistant à la centrifugation.

La réaction est double, pour des raisons qui sont les mêmes que dans le cas du chlorure de mercure. Une fraction du perchlorure de fer est réduit à l'état de protochlorure par la partie argent des micelles :



mais la partie oxyde, donne, par double décomposition, du chlorure

d'argent et de l'hydrate de fer, tous les deux colloïdaux :



Si l'on dialyse longuement le produit de la réaction, on élimine le fer au minimum qu'il contient, et il reste dans le dialyseur un colloïde dans lequel il est facile de caractériser le chlorure d'argent et l'oxyde de fer.

PERMANGANATE DE POTASSE. — En solution sulfurique, l'argent colloïdal réduit le permanganate de potasse d'après l'équation :



Cette réaction ne se passe qu'avec la partie d'argent pur du colloïde. Elle a été proposée pour un dosage volumétrique de l'argent colloïdal, mais on voit tout de suite qu'elle ne peut pas donner la composition exacte du colloïde, l'oxyde d'argent échappant à l'action du permanganate de potasse.

3° Action des acides.

ACIDE SULFURIQUE. — Au contact de cet acide, dilué, les électro-hydrosols d'argent changent aussitôt d'aspect. Le liquide devient gris, à reflet métallique. Lentement il abandonne de l'argent et il reste dans le liquide du sulfate d'argent.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — L'aspect est tout d'abord peu modifié, puis le liquide devient blanc jaunâtre tout en restant louche ; par transparence, la couleur est nettement violacée. Il s'est formé du chlorure d'argent ; si au bout de peu de temps on traite le mélange par un excès d'ammoniaque, le chlorure d'argent se dissout et il reste une liqueur opalescente à reflet métallique, contenant de l'argent pur en suspension. Avec un excès d'acide chlorhydrique et en laissant les réactifs en contact pendant un temps suffisamment long, la transformation de l'argent du colloïde, en chlorure est complète et sa dissolution ultérieure par l'ammoniaque totale.

ACIDE NITRIQUE. — Immédiatement la couleur s'éclaircit en restant dans les mêmes teintes. Puis elle vire au gris métallique. La chaleur atténue la couleur, mais le liquide demeure louche et il

faut ajouter un excès d'acide nitrique et chauffer plusieurs minutes à l'ébullition pour dissoudre les micelles. Cette résistance des micelles aux actions chimiques s'observe souvent, on la rencontre en particulier dans l'or colloïdal qui ne se dissout parfois que très lentement dans l'eau régale.

4° Action des chloroïdes. — Le chlore, le brome, l'iode agissent instantanément sur tous les hydrosols d'argent et les transforment intégralement en chlorure, bromure et iodure d'argent qui conservent l'état colloïdal, de sorte que cette réaction constitue une préparation de dérivés argentiques colloïdaux.

Les sels alcalins des chloroïdes ajoutés aux hydrosols d'argent, à doses massives, amènent la précipitation des micelles. Pour en étudier l'action chimique, il convient de les mélanger au colloïde, en solution diluée (en partant, par exemple, d'une solution n/10) et en quantité telle que la concentration dans le mélange soit équivalente à la concentration en argent. En pratiquant ainsi on constate que la rapidité d'action sur l'argent colloïdal croît des fluorures aux iodures alcalins.

Le FLUORURE DE SODIUM ne modifie pas à faible dose les colloïdes d'argent, à dose élevée il les précipite.

Le CHLORURE DE SODIUM transforme lentement l'argent colloïdal en chlorure d'argent ; avec le temps, la transformation est totale.

Le BROMURE DE SODIUM agit de la même façon, son action est plus rapide que la précédente.

L'IODURE DE SODIUM (ou de POTASSIUM) agit rapidement sur les hydrosols d'argent. Il se fait de l'iodure d'argent, qui reste partiellement en suspension colloïdale, et il se précipite des granules qui contiennent une proportion notable d'argent pur. Au début de la réaction, le colloïde résultant est d'ailleurs formé par des grains d'argent enrobés d'iode, ainsi qu'on peut le mettre en évidence en traitant le mélange par l'hyposulfite de soude qui dissout l'iode, et laisse l'argent intact.

En outre, la liqueur devient alcaline. Cette alcalinité signalée par Pappadà comme caractéristique de l'action de l'argent métallique divisé sur l'iode alcalin provient, au contraire, de la double décomposition entre l'oxyde d'argent et l'iodure de potassium :



Il suffit de mélanger soit du liquide intermicellaire, soit une solution d'oxyde d'argent avec de l'iodure de potassium pour obtenir une liqueur alcaline. — Toutes les réactions chimiques provoquées dans les hydrosols d'argent, à condition qu'elles aboutissent à la formation par voie d'addition, ou de double décomposition, de dérivés insolubles de l'argent, ont leur siège à la fois sur les micelles et dans le liquide intermicellaire.

En employant le corps réagissant à des concentrations telles qu'il ne soit pas immédiatement précipitant, on obtient un nouveau colloïde argentique, la plupart du temps stable, qu'il est possible de purifier par dialyse. Une exception doit être faite cependant pour certaines réductions (action H^2O^2 —hydrazine) qui sont totales et ne donnent qu'un colloïde dépourvu de stabilité.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DES MICELLES ARGENTIQUES

Les méthodes de préparation des hydrosols d'argent par l'arc électrique sont décrites comme des synthèses de micelles. Avec un matériel d'expérience comprenant exclusivement de l'argent pur et un milieu de dispersion — qui n'est d'ailleurs pas toujours de l'eau — on provoque en introduisant dans ce système l'énergie électrique sous la forme de décharge lumineuse et thermique, la formation de particules ultra-microscopiques demeurant en suspension dans le milieu où elles ont pris naissance.

Cette opération présente, en effet, à première vue, les caractères d'une synthèse. Son terme qui paraît être la division purement mécanique du métal et la constitution du système micro-hétérogène argent-eau, donne au phénomène un caractère de simplicité que l'on ne retrouve pas dans les réactions chimiques où se forment les colloïdes d'argent et explique le nom qu'on lui donne le plus souvent.

Or ces recherches ont montré la complexité chimique et physique des micelles argentiques. Faire leur synthèse consiste, en réalité, à les reproduire non pas seulement en partant du métal et de l'eau, mais aussi en cherchant à grouper les corps qui entrent régulièrement dans leur composition : argent, oxyde d'argent, et éventuellement ions OH.

Rechercher par quels moyens et dans quelle mesure cette synthèse totale est possible, sera l'objet de ce dernier chapitre.

Synthèse électrique. — Bien des théories ont été proposées pour expliquer l'action de l'arc dans la formation des micelles. Elles font appel à des arguments tirés de la pulvérisation cathodique des métaux dans le vide, de la décharge électrique dans les gaz, de l'électrolyse des solutions salines diluées au moyen d'électrodes de métal, et elles prennent à chacune de ces techniques ce qu'elle a de favorable à la thèse soutenue. En se limitant aux phénomènes physiques dont l'arc électrique est le siège, on peut cependant se faire

une idée précise du mécanisme de la formation des micelles. L'arc qui éclate dans l'eau, entre deux électrodes d'argent, est une source de chaleur puissante. Comme première conséquence il jaillit, en réalité, dans une atmosphère de vapeur d'eau, aussi rapidement condensée que volatilisée de nouveau. Puis, sous l'influence de la température élevée, les électrodes fondent, se soudent parfois, mais leur désagrégation n'est pas exclusivement microscopique ou ultra-microscopique. Des fragments grossiers s'en détachent. Parmi ces fragments, les uns sont irréguliers, d'autres, au contraire, affectent la forme de sphères. Kutscherow ¹ (de Pétrograd), qui s'est occupé de la synthèse électrique des colloïdes, signale l'existence de ces sphères. Il les a produites par la décharge oscillatoire, mais il a constaté qu'elles ont presque toutes le même diamètre et qu'il n'est pas possible de reconnaître un passage continu de leurs dimensions à celles des particules ultra-microscopiques. Il admet donc que l'origine des particules colloïdales et le mécanisme de leur formation est autre que celui des dépôts grossiers.

J'ai recueilli les dépôts provenant de la préparation de plus de 100 litres d'argent colloïdal, par le courant continu, et je suis arrivé, quant à la première partie de son affirmation, à une conclusion différente de celle de Kutscherow. On peut isoler, en effet, de ces déchets, par tamisage, des sphères de diamètres décroissants dont les plus grosses n'ont pas plus d'un demi-millimètre de diamètre, tandis que la poudre fine qui représente le dernier terme de cette série ne montre même pas à la loupe sa forme sphérique. J'ai pu sélectionner ainsi 7 grosseurs de sphères. En outre, les fragments d'argent irréguliers que l'on recueille en même temps que les sphères, montrent à leur surface lorsqu'on les examine à la loupe, des protubérances sphériques, de grosseurs diverses.

L'action thermique de la décharge électrique provoque donc la formation de ces sphères grossières provenant du métal fondu et volatilisé, qui entraîné par le courant se refroidit au contact de l'eau en gouttelettes sphériques qui finalement se solidifient en conservant leur forme.

Le choc ne se borne pas à fragmenter les corps solides en morceaux réguliers. C'est un fait d'expérience banale que tout objet brisé fournit des morceaux de différentes grosseurs. A côté des morceaux grossiers on trouve des poudres fines et tous les degrés

1. Kutscherow, *Koll. Zeits.*, 11, 1912.

de la division apparaissent. Seuls les corps très friables peuvent donner d'emblée une division à peu près régulière. Même si le choc est méthodiquement appliqué, et la pulvérisation au mortier est un moyen d'en canaliser les effets, le résultat est semblable ; la masse divisée comporte des degrés dans la grosseur, mais cependant fragments microscopiques ou macroscopiques ont tous la même origine.

L'action de l'arc électrique ne peut pas être assimilée au choc.

Les fragments grossiers, sphériques ou non, qu'il détache des électrodes sont mécaniquement entraînés, mais ils ne se forment que grâce à la température élevée de l'arc, laquelle résulte du choc des ions et des électrons-ions arrachés du métal par l'énergie électrique.

La cathode rayonne des électrons-ions négatifs lorsqu'elle est portée à une haute température par les ions positifs qui viennent la frapper. Que ces ions prennent naissance dans la portion anodique de l'arc ou se produisent dans l'aigrette cathodique par le choc des électrons-ions négatifs qui sont émis par la base cathodique de l'arc, cela importe peu au phénomène dans son ensemble.

Mais, par contre, on peut penser que le mouvement incessant d'ions dans l'intérieur de l'arc est le facteur nécessaire de la pulvérisation atomique du métal et de la formation des micelles. A un moment donné la matière de l'électrode est divisée moléculairement. Une partie, plus ou moins importante, suivant l'intensité des phénomènes chimiques ou thermo-chimiques accessoires, reste ainsi engagée dans des combinaisons ionisées, et c'est ainsi que se forme l'oxyde d'argent ; pour une autre partie, au contraire, les agrégations d'ions forment les particules ultramicroscopiques qui à leur tour fixent à leur surface une fraction de l'oxyde d'argent moléculairement dissous.

Les particules ultra-microscopiques ne sont donc pas de formation primaire comme les fragments sphériques grossiers, mais de formation secondaire puisqu'ils proviennent d'une condensation des ions d'argent, détachés des électrodes par le courant électrique. On peut d'ailleurs éliminer presque complètement l'action purement mécanique de l'arc en réduisant au minimum l'intensité du courant et par conséquent la force de l'étincelle éclatant entre les électrodes, et la grandeur de l'effet thermique. On obtient ainsi un hydrosol, sans déchets d'argent grossiers ; dans ce cas intervient à son maximum, le transport, à travers l'arc, des ions métalliques.

Synthèse mécanique. — La substitution d'une énergie mécanique à la décharge électrique pour la formation des micelles entraîne la conséquence que l'on accorde la première place à l'action pulvérisante de l'arc ; or, d'après les considérations théoriques qui précèdent, cela ne paraît pas cadrer avec la vérité. Différentes tentatives ont été faites jusqu'à présent pour préparer des colloïdes par simple pulvérisation. Elles n'ont abouti que dans un petit nombre de cas.

En triturant dans un mortier d'agate avec de l'eau distillée toute une série de substances solides (acide vanadique, acide tungstique, acide titanique, acide molybdique, silicium, antimoine). G. Wegelin¹ a obtenu des hydrosols qu'il caractérise comme tels par leur aspect trouble, leur précipitabilité par le chlorure de sodium, et leur transport électrique qui a lieu vers l'anode. Ces hydrosols n'ont pas tous la même stabilité et en particulier la suspension obtenue avec l'antimoine abandonne rapidement un dépôt et se dissocie.

En outre, la pulvérisation au mortier n'est pas une méthode générale car elle est restée sans succès, entre les mains du même auteur, lorsqu'il a voulu l'appliquer à des métaux, cuivre et bismuth, à des métalloïdes, sélénium, tellure, soufre, graphite, à des sels, chlorure de chrome violet, fluorure de calcium, à des oxydes, oxydes de cuivre, de fer, de cobalt, de plomb, de zinc.

En faisant le départ entre les corps qui, d'après Wegelin, peuvent être transformés en hydrosols par la simple pulvérisation et ceux qui en sont incapables on remarque tout de suite que la première catégorie contient surtout des composés chimiques complexes, qui ont la propriété de donner spontanément au contact de l'eau des solutions colloïdales. Il suffit, en effet, de laver sur un filtre de l'acide vanadique provenant de la décomposition du vanadate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, pour obtenir, lorsque le lavage a éliminé la presque totalité du chlorhydrate d'ammoniaque, un hydrosol jaune d'acide vanadique.

L'acide tungstique, même chauffé à 200°, conserve sa solubilité dans l'eau, l'acide molybdique desséché, a un aspect gommeux et se dissout également dans l'eau. Toute cette série d'oxyde peut être considérée comme des demi-colloïdes, formant un terme de passage entre les colloïdes et les cristalloïdes.

1. Wegelin, *Koll. Zeit.*, XIV, p. 65, 1914.

Le fait que la trituration de ces composés dans un mortier avec de l'eau suffit à donner des hydrosols n'est donc nullement une preuve de la possibilité d'arriver à la synthèse des micelles colloïdales par un moyen purement mécanique.

Le résultat positif obtenu avec le silicium et l'antimoine paraît conduire d'ailleurs plutôt à une suspension peu stable qu'à un hydrosol véritable. Quant aux métaux pour lesquels l'expérience a été négative, l'auteur met sur le compte de leur ductilité, l'impossibilité où il fut de les diviser mécaniquement en particules assez petites pour en faire des hydrosols.

Synthèse mécanique des micelles argentiques. — J'ai pour ma part essayé également de préparer un colloïde argentique en triturant de l'argent pur dans l'eau, tentative qui répond à la formation exclusivement mécanique des micelles. Pour des raisons que l'on verra plus loin, on n'arrive ainsi qu'à une sorte de demi-résultat. Aussi ai-je cherché à faire à proprement parler une synthèse des micelles, c'est-à-dire à obtenir des hydrosols en partant de l'argent et de l'oxyde d'argent, qui, nous l'avons vu, sont les éléments constitutifs des micelles argentiques. Pour cela, j'ai dû préparer une certaine quantité d'argent très divisé qui devait se prêter le mieux aux réactions que je cherchais à produire. J'ai eu recours pour cela aux procédés suivants qui donnent tous un résultat satisfaisant :

1^o *Préparation de l'argent divisé, par voie sèche.* — Un poids quelconque de carbonate d'argent, préparé par double décomposition entre des quantités équivalentes de nitrate d'argent et de carbonate de soude, longuement lavé, est mélangé intimement, encore humide, à une quantité suffisante de carbonate de magnésie, pour faire une pâte ferme. Celle-ci est desséchée à l'étuve, puis chauffée dans une capsule à calcination au voisinage du rouge sombre.

Il se forme une poudre grise, de coloration uniforme, qui contient, répandue dans une grande masse de carbonate de magnésie (mélangée d'un peu de magnésie), de l'argent très divisé.

En traitant cette poudre par de l'acide sulfurique dilué, on isole facilement l'argent, qui lavé à l'eau distillée, séché à l'étuve à 100°-120°, donne une poudre grise mate, extrêmement ténue d'argent pur.

2^o *Préparation de l'argent divisé, par voie humide.* — Au mélange

en quantités équimoléculaires de nitrate d'argent et de soude pure, on ajoute un excès d'eau oxygénée pure. En laissant la réaction se poursuivre à une température modérée pendant assez longtemps, on obtient la presque totalité de l'argent à l'état métallique. Il suffit, de laver le précipité, après décantation du liquide surnageant, avec de l'acide sulfurique dilué, pour éliminer la petite quantité d'oxyde qu'il renferme. Le précipité est finalement lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis desséché à l'étuve. Il donne une poudre très fine, gris mat.

3° *Préparation de l'argent divisé, par pulvérisation électrique.* — Les déchets grossiers de la pulvérisation des électrodes d'argent par l'arc du courant continu contiennent, ainsi que je l'ai déjà dit (p. 173), des sphères volumineuses et aussi une poussière d'argent très fine. Celle-ci est d'abord séparée au moyen d'un tamis de soie n° 140, puis la poudre obtenue est traitée par lévigation à l'eau distillée. La poudre la plus ténue est longue à se déposer, on la recueille, on la lave à l'eau acidulée, pour éliminer les traces d'oxyde qu'elle pourrait contenir, puis on la dessèche à l'étuve. L'une ou l'autre de ces poudres d'argent a été employée pour les expériences suivantes :

1° *DIVISION DE L'ARGENT PAR TRITURATION DANS L'EAU PURE.* — Dans un mortier de verre, on place 2 grammes de poudre d'argent, et l'on triture longtemps en ajoutant 20 centimètres cubes d'eau distillée. On obtient une sorte de suspension d'argent, qui laisse déposer la majeure partie du métal. Il reste finalement un liquide gris sale, donnant le phénomène de Tyndall, contenant des particules visibles au microscope et à l'ultra-microscope. Une centrifugation modérée fait diminuer le nombre des particules visibles au microscope. La stabilité d'un tel système hétérogène est de courte durée. Au bout de peu de temps la chute des particules suspendues est complète. Cependant fraîchement préparée elle est filtrable au papier sans que ses caractères disparaissent.

2° *DIVISION DE L'ARGENT PAR TRITURATION EN PRÉSENCE D'OXYDE D'ARGENT.* — Si au lieu d'eau distillée on emploie, pour broyer l'argent, de l'eau contenant une petite quantité d'oxyde d'argent, la suspension est moins grise, et tire sur le brun, lorsque la pulvérisation est poursuivie assez longtemps. Par centrifugation, on sépare les parties grossières et il reste finalement un hydrosol ne contenant plus que des particules ultra-microscopiques. Celles-ci sont beaucoup plus stables

que lorsque l'argent est trituré avec de l'eau distillée pure et la suspension tend à se rapprocher des hydrosols d'argent.

3° DIVISION DE L'ARGENT PAR TRITURATION EN PRÉSENCE DE L'OXYDE D'ARGENT ET DE LA SOUDE. — Une troisième étape peut être franchie dans la synthèse des micelles argentiques, en ajoutant de la soude au liquide de trituration. Il suffit d'une faible concentration ($n/1000$) pour que le caractère colloïdal de la suspension augmente encore.

Par trituration prolongée de l'argent divisé avec de l'eau distillée contenant des traces d'oxyde d'argent (0 gr. 01 pour 1000) et de soude on obtient une suspension argentique à particules ultra-microscopiques (après sélection par centrifugation), de couleur gris jaunâtre, de stabilité plus prolongée que les deux précédentes.

Si l'on admet comme l'un des critères de l'état colloïdal, la persistance de la suspension des particules dans le milieu, on peut dire que le caractère hydrosol est d'autant plus marqué dans ces préparations que la complexité du milieu augmente, et que l'on y introduit les éléments de formation et de stabilisation des micelles, oxyde d'argent et soude. On réalise donc par ce moyen une synthèse des micelles. Celles-ci d'ailleurs ne doivent pas être absolument identiques aux micelles formées par la pulvérisation électrique, elles sont certainement d'un volume beaucoup plus grand et il est probable que leur forme également diffère. Seule, leur petitesse relative et la charge électro-ionique qu'elles ont prises au contact de l'oxyde d'argent et de la soude les rapproche des micelles des hydrosols argentiques, qu'elles précèdent immédiatement dans l'ordre possible des divisions microscopiques de l'argent métallique.

On ne peut donc pas dire que la pulvérisation à elle seule constitue une méthode de préparation ou de formation des hydrosols d'argent. Malgré la présence dans le colloïde des éléments constituant des micelles, et malgré la valeur démonstrative du rôle que jouent l'oxyde d'argent et la soude dans la formation des granules colloïdaux, il reste toujours un facteur dont on n'est pas le maître, c'est la structure même du corps divisé. Le broyage de l'argent donne à une très grande partie de la poudre mise en expérience, du poli et de la dureté. Les particules qui se détachent par l'action mécanique sont fermes et denses, et n'ont pas l'aspect spongieux et léger des micelles dans les hydrosols. La floculation montre nettement cette différence. La synthèse mécanique telle que j'ai tenté de la faire

ne me paraît pas capable de donner aux particules la structure qui confère au corps divisé, dans toute son intégralité, le caractère colloïdal.

Synthèse physico-chimique des micelles argentiques.

— A défaut de la réalisation par voie purement mécanique de la synthèse des micelles argentiques, on peut faire agir un agent physique sur le mélange des corps qui les constituent, de façon à en provoquer la combinaison physico-chimique.

L'agent physique choisi peut être le contact, la chaleur, une radiation lumineuse, etc. Par ces différents moyens on parvient à quelques résultats positifs.

ACTION DE L'EAU SUR L'ARGENT. — Le mode de synthèse le plus simple des micelles argentiques consisterait à faire agir l'eau sur l'argent. M. Traube-Mengarini et A. Scala¹ ont décrit une formation des hydrosols d'argent par ce moyen physique.

D'après ces auteurs, si l'on évapore dans une capsule en argent, à l'ébullition, 200 cc. d'eau distillée jusqu'au volume de 50 cc. et que l'on renouvelle l'opération un grand nombre de fois (de 4 à 10 fois par exemple), les eaux de concentration, réunies et évaporées à leur tour, donnent un hydrosol d'argent, caractérisé par son aspect jaune sale trouble, l'examen ultra-microscopique, l'action coagulante des électrolytes et le dosage chimique de l'argent qui a atteint dans un cas, après 10 évaporations partielles, 0 gr. 0162 Ag 0/0. Sous l'influence de la chaleur, l'argent se « dissout » donc dans l'eau à l'état colloïdal.

De multiples tentatives, faites à plusieurs reprises, ne m'ont jamais permis de reproduire ces expériences avec les résultats qu'indiquent les auteurs.

La synthèse des micelles argentiques au sein de l'eau ou de divers milieux (alcools, éthers) a été faite par (Svedberg²) en illuminant le métal avec la lumière ultra-violette ou les rayons X ; ces radiations en détachent des ions qui se groupent en micelles. Il est vrai que dans ces expériences, les conclusions sont tirées seulement de l'examen ultra-microscopique du liquide avant et après son exposition aux radiations étudiées, et sans analyse chimique. Dans tous les cas, ce procédé de synthèse est extrêmement limité dans

1. M. Traube-Mengarini et Scala. *Rend. Acad. Lincei* [19], 1910.

2. Svedberg, *Koll. Zeitschr.* [9] 1910.

son action, et aussi bien la chaleur que les rayons X ou ultra-violet ne peuvent servir pratiquement à la formation de micelles argentiques.

ACTION DE L'ARGENT SUR L'OXYDE D'ARGENT EN PRÉSENCE DE L'EAU.

— Nous avons montré au cours de ce travail l'importance du rôle joué par l'adsorption dans la formation des micelles. La diversité des composés d'argent sur ou sous-oxygénés, laisse prévoir que l'argent possède un grand pouvoir d'adsorption envers son oxyde. L'expérience confirme cette hypothèse. On a mis en contact 100 centimètres cubes d'une solution d'oxyde d'argent titrant 0 gr. 086 d'Ag²O pour 1000, avec 5 grammes de poudre d'argent. Après 12 heures, la solution, séparée de la poudre par décantation suivie de centrifugation modérée, ne titrait plus que 0 gr. 069 Ag²O pour 1000.

Dans un contact court, l'argent divisé fixe donc l'oxyde d'argent, mais l'expérience m'a montré que si l'on prolonge le contact et si on le rend plus intime par une agitation fréquente, il se forme lentement un colloïde d'argent et finalement une fraction de l'argent passe dans le liquide. On réalise ainsi une véritable synthèse physico-chimique des micelles d'argent,

Un tel hydrosol à mesure qu'il se forme passe par des aspects variés. Tout d'abord le liquide qui surnage le dépôt d'argent est limpide, puis peu à peu il prend un aspect trouble gris clair; avec le temps la couleur devient fauve, et finalement violet rose, tandis que l'argent qui forme le dépôt a perdu son brillant.

Le phénomène est lent à se produire, il demande quelquefois plusieurs semaines pour arriver à son terme; il ne paraît pas être causé par la lumière, car je l'ai provoqué dans l'obscurité. Une solution d'oxyde d'argent témoin n'a, pendant le même temps, subi aucune modification de couleur.

La lumière est cependant capable de provoquer dans une solution d'oxyde d'argent la naissance de micelles, et plus rapidement encore que la lumière naturelle, les rayons ultra-violet. Sous leur influence il se forme rapidement des agrégats moléculaires et le liquide exposé à leur action prend tous les caractères d'un hydrosol. La conductibilité électrique du liquide diminue pendant son exposition, par condensation, puisqu'il y a diminution de conductibilité.

Une solution d'oxyde d'argent de conductibilité $K = 4,6.10^6$,

après 1/2 heure d'exposition, sous une épaisseur de 1 cent. aux rayons ultra-violetes produits par une lampe Heraüs (4 amp. 110 volts) agissant à 6 centimètres de la solution, donne un hydrosol argentique, vert olive foncé, de conductivité $K = 3,9 \cdot 10^{-6}$.

L'aspect physique des hydrosols ainsi formés varie beaucoup avec le titre de la solution d'argent, la durée d'exposition, la distance, l'épaisseur de la couche de liquide et l'intensité du rayonnement.

La synthèse des micelles est dans ce cas physico-chimique, elle n'est pas totale puisque le point de départ est un seul des éléments du colloïde, mais il est probable qu'elle est précédée d'une décomposition partielle de l'oxyde d'argent, la phase synthétique du phénomène correspondant au groupement des ions Ag et à leur condensation avec l'oxyde non décomposé. On peut admettre que l'eau oxygénée formée par l'action des rayons U.V sur l'eau joue ici un rôle dans la réduction de Ag^2O .

Si on ajoute à l'oxyde d'argent des traces de soude, de façon à former l'hydrosol argentico-sodique, l'action des rayons ultra-violetes est beaucoup plus rapide et l'on obtient des hydrosols bleus ou violacés rappelant certains hydrosols Ag α .

ACTION DE L'OXYDE D'ARGENT SUR L'ARGENT, DANS L'EAU, EN PRÉSENCE DE LA SOUDE. — Nous avons montré le rôle que jouent les ions OH dans la formation de la stabilisation des électro-hydrosols d'argent, de l'hydrosol argentico-sodique et des hydrosols Ag α . La division mécanique de l'argent bénéficie également de la présence d'une petite quantité de soude. J'ai constaté que par le simple contact on réalise facilement une synthèse des micelles argentiques lorsqu'on fait agir à chaud ou à froid la poudre d'argent sur une solution d'oxyde contenant de petites quantités de soude :

1° *Formation du colloïde à froid.* — La synthèse des micelles a lieu à la température ordinaire, sous la seule influence du temps et du contact.

Il suffit en effet de mélanger dans un flacon la solution d'oxyde d'argent et la soude avec la poudre d'argent, et d'agiter fréquemment pour modifier peu à peu l'aspect du liquide. Au bout de quelques jours (1 semaine avec 100 cc. de solution d'oxyde et 2 grammes d'argent) il a pris tous les caractères d'un colloïde d'argent. Au lieu du liquide jaune laiteux qui constitue l'hydrosol argentico-sodique, on a une liqueur trouble par réflexion, mais d'un

dichroïsme gris métallique. Par transparence, la couleur est jaune brun plus ou moins foncée.

L'ultra-microscope y montre la présence d'une grande quantité de particules, les électrolytes le floclent.

2° *Formation du colloïde à chaud.* — A la température de l'ébullition, la réaction est beaucoup plus rapide ; le mélange se colore en quelques minutes et prend l'aspect des colloïdes d'argent. La couleur et son intensité dépendent de la concentration en soude, de même d'ailleurs que dans la réaction à froid, mais l'aspect de l'hydrosol est, par réflexion, plus noir que celui du colloïde préparé à la température ordinaire.

Le produit de l'une et l'autre de ces réactions dialysé, conserve l'état colloïdal. En résumé, l'hydrosol argentico-sodique traité à froid ou à chaud par la poudre d'argent¹ donne un nouvel hydrosol. La réaction ne se produit nettement que si la concentration en soude est au moins $n/4000$ et encore est-elle, dans ce cas, excessivement lente. Si l'on passe successivement à NaOH $n/2000$, $n/1000$, $n/600$, $n/500$, on a des hydrosols, qui pour la même concentration en argent de la solution d'oxyde sont de plus en plus foncés. J'appellerai pour simplifier ces hydrosols à micelles synthétiques, hydrosols M.S.

Les hydrosols M.S. se différencient, au premier examen, de l'hydrosol argentico-sodique par les points suivants :

<i>Hydrosol argentico-sodique</i>	<i>Hydrosol M. S.</i>
par réflexion : blanc ou jaunâtre laiteux	par réflexion : gris métallique ou noir
par transparence : bleuté ou brun clair	par transparence : vert, gris, brun verdâtre
La dialyse détruit l'hydrosol.	La dialyse ne détruit pas l'hydrosol.

Il s'agit d'un nouveau colloïde, mais pour conclure qu'il y a eu réellement synthèse des micelles en partant des corps mis en présence, il reste à démontrer que ces micelles ne sont pas formées seulement d'oxyde d'argent et de soude, mais contiennent de l'argent comme les particules de tous les hydrosols qui ont été étudiés ici.

1. L'argent en copeaux ou en rognures ne donne lieu qu'à une réaction peu apparente et longue à se produire.

Une réaction très simple permet cette démonstration. L'hydrosol argentico-sodique, traité par un acide quelconque, dilué, est immédiatement détruit, sans précipitation préalable. L'hydrosol M. S. additionné d'acide sulfurique étendu, s'éclaircit, mais il reste un liquide trouble à reflets roux, diffusant fortement la lumière, contenant un grand nombre de particules ultra-microscopiques.

Si l'on verse alors goutte à goutte une solution faible de permanganate de potasse, le trouble disparaît par dissolution de l'argent métallique.

Par l'acide nitrique, l'hydrosol M. S. s'éclaircit sur-le-champ presque complètement ; elle présente cependant encore un léger trouble que l'ébullition fait disparaître.

Ces trois réactions se retrouvent exactement les mêmes, avec les électro-hydrosols d'argent, elles caractérisent la présence de l'argent métallique dans les micelles.

Si l'on dose l'argent dans l'hydrosol M.S. on trouve que sa concentration y est toujours plus petite que dans la solution d'oxyde où il s'est formé. D'autre part, la poudre d'argent qui a servi à la réaction étant recueillie sur un filtre, lavée à l'eau distillée, puis avec une solution d'acide sulfurique dilué, abandonné à cet acide de l'oxyde d'argent.

Le mécanisme de la formation des micelles paraît donc être la peptisation, en présence de la soude, du produit d'adsorption de l'oxyde d'argent par l'argent divisé. Cette peptisation a lieu, nous l'avons vu, en présence de l'eau seule, mais la soude en augmente, surtout à chaud, considérablement l'importance. Au commencement de la réaction, lorsqu'elle a lieu à chaud, la poudre d'argent s'agglomère en masses spongieuses qui sont comme des flocculats, puis, sous l'action de la chaleur — et il faut pour cela l'ébullition — ces masses se désagrègent et se résolvent en une poudre très fine qui reste pendant quelques instants en suspension. C'est à ce moment que la couleur du mélange change et que l'aspect des hydrosols d'argent apparaît.

Les hydrosols M.S. représentent donc bien des produits de synthèse et leur existence prouve, qu'en dehors de toute action mécanique ou chimique proprement dite, on peut former des micelles argentiques stables et persistantes.

CONCLUSIONS

1° J'ai employé pour la préparation des colloïdes électriques d'argent, étudiés dans ce travail, à côté de l'arc du courant continu, déjà utilisé, l'arc du courant alternatif et la décharge de haute fréquence. Ces deux modes opératoires n'avaient pas encore été appliqués.

2° Dans les différents hydrosols, l'argent a été dosé par la cyanimétrie. J'ai augmenté la sensibilité de cette méthode par l'emploi de liqueurs centi-normales et en utilisant le phénomène de Tyndall pour indiquer avec beaucoup de précision la fin de la réaction qu'il est impossible de juger par l'observation directe avec des réactifs aussi dilués. Ainsi modifiée cette méthode permet de doser à 1/20 de milligramme près la quantité d'argent contenue dans une prise d'essai de 100 cc.

3° J'ai étudié quantitativement les différentes méthodes de séparation des micelles colloïdales et du liquide intermicellaire et j'ai montré que la centrifugation après traitement du colloïde par un électrolyte à concentration très faible, conduit au meilleur résultat.

4° J'ai étudié la composition des électro-hydrosols d'argent et j'ai établi :

a) Qu'ils contiennent toujours de l'argent dissous dans le liquide intermicellaire lorsqu'ils sont préparés dans l'eau distillée pure.

b) Que les micelles ne sont jamais de l'argent pur, et représentent des systèmes complexes d'argent et d'oxyde d'argent.

c) Que si l'on examine pour une série d'hydrosols la valeur du rapport qui représente la teneur pour 100 de l'argent total en argent dissous, on voit que cette valeur varie avec les conditions de formation de l'électro-hydrosol.

Parmi les facteurs qui interviennent, le plus important est la présence, dans l'eau où jaillit l'arc électrique, d'ions OH^- (traces de soude) qui font diminuer la valeur du rapport et la réduisent dans certains cas à zéro.

d) Que les micelles argentiques ont la propriété de composés d'adsorption et sont constituées par de l'argent ayant fixé de l'oxyde d'argent. Une partie de l'oxyde fixé est soluble dans l'eau, l'autre est insoluble et liée irréversiblement au granule.

Il en résulte que les micelles doivent être à chaque instant en équilibre physico-chimique avec le liquide intermicellaire. J'ai cherché à étudier cet équilibre en modifiant les conditions physiques du colloïde par chauffage, par dilution avec l'eau distillée et avec une solution d'oxyde d'argent.

J'ai montré que les micelles argentiques fixent ou abandonnent suivant le cas de l'oxyde d'argent en paraissant suivre, qualitativement tout au moins, les lois de l'adsorption.

e) Que le liquide intermicellaire des électro-hydrosols d'argent préparés dans l'eau pure est une solution d'oxyde d'argent.

f) J'ai expliqué la formation de l'oxyde d'argent par l'action de l'oxygène, provenant de l'électrolyse et de la dissociation de l'eau, sur l'argent volatilisé et transporté à l'état d'ions par l'arc électrique.

5° J'ai constaté que l'action de la soude diluée sur une solution d'oxyde d'argent conduit à la formation d'un système hétérogène qui a les propriétés des hydrosols, mais qui est cependant détruit par la dialyse. J'ai mesuré la sensibilité de ce phénomène et déterminé son mécanisme : modification de la dissociation de l'oxyde d'argent en présence de la soude diluée (mélange d'électrolytes ayant un ion commun) et formation de micelles contenant à la fois de l'oxyde d'argent et de la soude.

Cette réaction m'a permis d'expliquer le rôle joué par la soude dans la formation des électro-hydrosols : l'oxyde d'argent dissous donne en présence de la soude l'hydrosol argentico-sodique dont les micelles accompagnent les micelles argentiques proprement dites.

6° L'eau oxygénée agissant sur l'hydrosol argentico-sodique donne une série d'hydrosols (hydrosols $\text{Ag}\alpha$) qui sont remarquables par la grande diversité de leurs couleurs.

J'ai déterminé les conditions de formation de ces hydrosols et j'ai trouvé que leur couleur est, dans une certaine mesure, fonction de la concentration en soude, la concentration en eau oxygénée ayant peu d'influence.

En présence de peu de soude les hydrosols sont bleus, lorsque la soude augmente ils passent au violet, puis au rouge et enfin au rouge brun.

La composition chimique de ces granules est variable : les granules provenant des hydrosols bleus sont très riches en argent ; à mesure que la couleur tire vers le rouge et le brun, la teneur en argent diminue, elle est inférieure à celle de l'oxyde d'argent. Les granules représentent donc des composés d'adsorption d'argent, d'oxyde d'argent et de soude.

7° L'étude de la catalyse de l'eau oxygénée par les hydrosols d'argent m'a montré que cette réaction s'éloigne de la catalyse par le platine colloïdal.

En effet, tandis que dans ce dernier cas le phénomène peut être, dans une certaine mesure, attribué au contact seul, avec les hydrosols d'argent, la catalyse est plus complexe, l'oxyde d'argent dissous et par conséquent le liquide intermicellaire décomposant l'eau oxygénée.

J'ai établi :

- g)* Que la catalyse n'est active qu'en milieu alcalin ;
- h)* Que la marche de la réaction varie avec la composition chimique du colloïde ;
- i)* Que la réaction ne suit que dans des conditions assez étroitement limitées la loi des réactions mono-moléculaires ;
- j)* Que la réaction est la somme des actions dues aux micelles et l'argent dissous. Pour une partie on doit l'envisager comme une réaction chimique, catalysée par un alcali.

8° J'ai étudié quelques réactions chimiques des hydrosols signalées par divers auteurs. J'ai montré que la présence de l'oxyde d'argent dans le liquide intermicellaire suffit à les expliquer, sans que l'on ait à faire intervenir une propriété spéciale de l'argent divisé.

9° En faisant réagir à froid par simple contact et agitation fréquente l'argent très divisé sur l'hydrosol argentico-sodique, j'ai préparé de nouveaux hydrosols argentiques dont les micelles sont constitués par de l'argent ayant adsorbé de l'oxyde d'argent et de la soude, et j'ai fait ainsi une synthèse des micelles argentiques en partant de leurs éléments.

10° De l'ensemble de ces recherches je déduirai, pour terminer, quelques conclusions d'ordre général :

Les hydrosols d'argent ne sont pas des espèces chimiques définies. A chaque préparation d'un hydrosol correspond une composition chimique spéciale. Toutes les circonstances physiques ou chimiques, même en apparence insignifiantes, qui peuvent intervenir au moment de la formation du colloïde ont une influence essentielle sur son état actuel et sur l'évolution du système. C'est pourquoi il est impossible d'obtenir deux hydrosols d'argent exactement semblables l'un à l'autre.

Dans la limite où il est justifié de tirer de l'étude d'un cas particulier des conclusions visant à la généralité d'une question, il est permis d'appliquer les résultats acquis dans cette étude à la physico-chimie des colloïdes.

La première notion que l'on peut en dégager s'oppose dès le début à la conception que l'on s'était faite de la nature des hydrosols métalliques préparés par l'électricité.

Au lieu de systèmes hétérogènes eau-métal, ce sont des suspensions où des ions variés peuvent et doivent même apparaître pour assurer la durée du colloïde.

La preuve en a été faite en détail pour les hydrosols d'argent, et un examen rapide des électro-hydrosols d'or et de platine au même résultat.

D'une manière très générale on peut donc établir comme caractère commun à tous les colloïdes la complexité chimique et physique de la micelle.

On revient ainsi à l'opinion de Graham qui voyait dans cette complexité le caractère même du « colloïdisme ».

Nous pensons avoir montré que les micelles sont surtout des composés d'adsorption. A cet égard ce sont individuellement des objets hétérogènes. Par conséquent, tandis que l'on a jusqu'ici défini les hydrosols comme des systèmes hétérogènes à deux éléments, on doit les considérer comme possédant une hétérogénéité à deux degrés.

Le premier degré vise la suspension d'agréats moléculaires ultra-microscopiques ou micelles, flottant dans un milieu moléculairement dispersé. Le second degré atteint la micelle elle-même qui est un système hétérogène, chimiquement et physiquement.

Le nom de système hétérogène à deux phases donné par certains auteurs aux hydrosols et la question souvent discutée de savoir si de tels systèmes obéissent à la loi des phases trouvent ici leur critique naturelle.

Une phase en soi doit être homogène ; la loi des phases pose dès le début cette définition. Dans un hydrosol le liquide intermicellaire forme une phase. Mais les micelles forment en réalité à chacune d'elles une phase spéciale, puisque chaque micelle isolée a une composition qui lui est propre, est hétérogène par adsorption, et que l'ensemble des micelles constitue une masse essentiellement hétérogène. Lorsqu'on met en présence la poudre d'argent pur et de l'eau, on forme un système à deux phases. Si on ajoute de l'oxyde d'argent, un partage de ce corps a lieu entre l'argent et l'eau ; la phase solide fixe de l'oxyde d'argent, ce n'est plus une phase au sens propre du mot. Ainsi en va-t-il de tous les colloïdes dont la complexité est peut-être la seule raison d'être.

Les phénomènes dont ils sont le siège sont d'un très petit ordre de grandeur ; c'est pourquoi ils échappent souvent à l'observation rapide. Une étude approfondie et minutieuse de ces phénomènes tenant compte de la composition des micelles pourra seule donner l'explication de certaines propriétés des hydrosols.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mouvement brownien.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 juin 1946.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 juin 1946.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

COLLOÏDE ET ÉTAT COLLOÏDAL

	Pages
Les colloïdes de Graham. — Les colloïdes métalliques. Conception actuelle de l'état colloïdal. — État colloïdal de la matière.....	1

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES COLLOÏDES

Pression osmotique. — Abaissement du point de congélation. — Élévation du point d'ébullition. — Tension de vapeur. — Propriétés électriques. — Coagulation des hydrosols par les électrolytes. — Action mutuelle des colloïdes. — Propriétés des granules colloïdaux isolés. — Composition chimique des granules colloïdaux. — Rapports entre les granules et le milieu intergranulaire. — Équilibre dans les hydrosols. — Constitution physico-chimique des granules colloïdaux. — Les micelles.....	18
---	----

DEUXIÈME PARTIE

HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES PRÉPARÉS PAR LA MÉTHODE DE L'ARC ÉLECTRIQUE (ÉLECTRO-HYDROSOLS)

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ÉLECTRO-HYDROSOLS

Préparation et conservation de l'eau distillée. — Préparation de l'argent colloïdal par le courant continu. — Par le courant alternatif. — Par la décharge de haute fréquence..... 41

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Dosage volumétrique de l'argent dans les hydrosols. — Sensibilisation de la méthode..... 48

SÉPARATION DES MICELLES ET DU LIQUIDE INTERMICELLAIRE

Séparation spontanée. — Séparation par action mécanique : *a*) centrifugation, *b*) ultra-filtration. — Séparation par action physique : *a*) congélation, *b*) dissociation. — Séparation par action physico-chimique : précipitation par les électrolytes. — Séparation par actions physico-chimique et mécanique combinées. — Avantages et inconvénients de chacune des méthodes de séparation des éléments de l'hydrosol. — Comparaison des résultats obtenus par congélation et par précipitation électrolytique..... 52

CHAPITRE III

COMPOSITION CHIMIQUE DES ÉLECTRO-HYDROSOLS D'ARGENT

Composition globale. — Facteurs qui font varier la composition. — Influences de la forme du courant, de l'intensité, de la durée de l'expérience, de la température, de la pureté de l'eau, de

la présence des ions OH. — Propriétés et composition chimique des granules d'argent colloïdal isolés. — Constitution des granules colloïdaux d'argent. — Équilibre dans les électro-hydrosols. — Propriétés et composition du liquide intermicellaire 72

TROISIÈME PARTIE

HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES

PRÉPARÉS PAR RÉACTIONS CHIMIQUES

CHAPITRE PREMIER

FORMATION D'UN HYDROSOL PAR ACTION DE LA SOUDE SUR L'OXYDE D'ARGENT DISSOUS (HYDROSOL ARGENTICO-SODIQUE)

Sensibilité de la réaction. — Mécanisme de la réaction. — Propriétés de l'hydrosol argentico-sodique. — Composition des granules isolés. — Rapport du colloïde argentico-sodique avec les électro-hydrosols d'argent 113

CHAPITRE II

FORMATION D'HYDROSOLS PAR ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'HYDROSOL ARGENTICO-SODIQUE (HYDROSOLS $Ag\alpha$)

Sensibilité de la réaction. — Propriétés des hydrosols d'argent $Ag\alpha$.
Composition chimique des hydrosols $Ag\alpha$ 126

QUATRIÈME PARTIE

RAPPORTS ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE

DES HYDROSOLS A MICELLES ARGENTIQUES ET LEURS PROPRIÉTÉS

CHAPITRE PREMIER

DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES HYDROSOLS D'ARGENT

Cinétique de la catalyse de H^2O^2 . — Détermination expérimentale de K. — Catalyse par les hydrosols de platine, d'or, de palladium. — Catalyse par les hydrosols d'argent 141

CHAPITRE II

RÉACTIONS CHIMIQUES DANS LES HYDROSOLS D'ARGENT

Action des réducteurs : hydrogène, eau oxygénée, hydrazine, sulfate de fer. — Action réductrice sur le bichlorure de mercure, le perchlorure de fer, le permanganate de potasse. Action des acides : acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide nitrique. Action des chloroïdes..... 165

CHAPITRE III

SYNTHÈSES DES MICELLES ARGENTIQUES

Synthèse électrique. — Synthèse mécanique. — Synthèse physico-chimique ; action de l'eau sur l'argent ; action de l'argent sur l'oxyde d'argent en présence de l'eau ; action de l'oxyde d'argent sur l'argent, dans l'eau, en présence de la soude..... 172

CONCLUSIONS..... 184

